N° D'ORDRE : 106

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université d'AIX-MARSEILLE

par

Gilbert PEIFFER

Licencié ès-Sciences
Ingénieur Chimiste U. A. M.

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE : Réactions de Substitution et d'Addition des N-Bromoimides sur quelques Carbures Polyinsaturés : Ethyléniques, Alléniques et Acétyléniques.

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Octobre 1962, devant la Commission d'examen

MM. Le Doyen P. ROUARD, *Président*
A. GUILLEMONAT
J. METZGER } *Examinateurs*
A. KIRRMANN

Nº D'ORDRE : 106

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université d'AIX-MARSEILLE

par

Gilbert PEIFFER

Licencié ès-Sciences
Ingénieur Chimiste U. A. M.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE : Réactions de Substitution et d'Addition des N-Bromoimides sur quelques Carbures Polyinsaturés : Ethyléniques, Alléniques et Acétyléniques.

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 20 Octobre 1962, devant la Commission d'examen

MM. Le Doyen P. ROUARD, *Président*
A. GUILLEMONAT
J. METZGER } *Examinateurs*
A. KIRRMANN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547003_0007

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur : M. F. MARTY
Maître de Conférences de Mathématiques
(14 juin 1940)

Doyens honoraires : MM. MARCHAUD, TRAYNARD, CORROY, CHOUX.

Professeurs honoraires : MM. J. MARCHAUD, E. TRAYNARD, G. PETIT, R. THIRY, J. BOSLER, A. TIAN, L. MARGAILLAN, P. BENOIT, H. CABANNES, P. CHOUX.

Doyen : M. P. ROUARD. *Assesseur :* M. A. GUILLEMONAT.

Secrétaire principal : M. C. MOYNAULT.

PROFESSEURS

Géologie	MM. G. CORROY
Agronomie tropicale	R. CERIGHELLI
Mécanique expérimentale des fluides	J. VALENSI
Physique générale	P. ROUARD
Botanique	H. PRAT
Chimie biologique	P. DESNUELLE
Biologie générale	M. ABELOOS
Physique industrielle	R. MERIGOUX
Calcul différentiel et intégral	P. VINCENSINI
Chimie générale	E. CALVET
Astronomie	C. FEHRENBACH
Mécanique de l'atmosphère	A. FAVRE
Chimie industrielle	A. GUILLEMONAT
Océanographie biologique	J.-M. PERES
Chimie M.P.C.	G. CARPENI
Physique M.P.C.	C. JAUSSERAN
Biologie végétale	R. MOLINIER
Physique M.P.C.	Y. DOUCET
Méthodes mathématiques de la physique	J.-M. SOURIAU
Electronique	P. COTTON
Chimie S.P.C.N.	J. METZGER
Zoologie	J. TIMON-DAVID
Mathématiques	L. FOURES
Physique	D. MALÉ
Mathématiques appliquées	G. BODIOU
Chimie des corps gras	M. NAUDET
Psycho-physiologie	J. PAILLARD
Chimie systématique	L. SAVIDAN
Physique théorique	D. KASTLER
Physique S.P.C.N.	P. BOUSQUET
Physique P.C.B.	P. PESTEIL
Physique (Institut de Nice)	G. LIANDRAT
Mécanique rationnelle et appliquée	P. CASAL
Minéralogie	L. ROYER
Géologie appliquée	C. GOUVERNET
Physique théorique	A. VISCONTI
Mathématiques générales	A. BLANCHARD

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mécanique des fluides	Mlle	C. CLARION
Biologie animale S.P.C.N.	MM.	R. AMAR
Chimie théorique		A. JULG
Mathématiques générales (Institut de Nice)		S. WACHS
Physiologie animale		J. CHOUTEAU
Chimie M.P.C.		J. LEFEBVRE
Biologie marine		L. DEVEZE
Géologie historique	Mme	S. TAXY
Mathématiques M.P.C.	M.	P. BOUGHON

MAITRES DE CONFERENCES

Biologie animale S.P.C.N.	Mme	M.-L. FURNESTIN
Chimie S.P.C.N.	MM.	M. BERTRAND
Physique S.P.C.N.		J. TROMPETTE
Chimie biologique		R. MONIER
Chimie M.P.C.		M. LAFFITTE
Dynamique des vibrations		L. SIDERIADES
Physique nucléaire		J. MANDELBROJT
Mathématiques		F. BOREL
Physiologie animale		M. DUSSARDIER
Géologie marine		J. BLANC
Biologie animale	Mlle	R. CHANDEBOIS
Biologie animale	MM.	A. BOURDILLON
Mathématiques		A. ARAGNOL
Chimie		B. GOUZON
Physique		R. PHILIP
Physique		M. BIZOUARD
Mathématiques appliquées		H. GUENOCHE
Mathématiques		H. MOREL
Chimie (Nice)		C. YTHIER
Mathématiques (Nice)	Mme	S. BAUDOIN
Botanique	MM.	J. RICARD
Mathématiques		ZERNER

CHARGES DE CONFERENCES

Neurophysiologie	M.	J. MORIN
Psycho-physiologie	Mlle	H. GAVINI
Physique	MM.	P. JEAN
Chimie biologique		J. SENEZ
Mathématiques	Mme	M. COTTON
Neurophysiologie	MM.	H. GASTAUD
Chimie		A. BEZAGUET
Pétrographie	Mlle	S. GUEIRARD
Physique (Nice)	MM.	L. COHEN-SOLAL
Biologie végétale		Roger MOLINIER
Ecologie terrestre et limnique	Mme	D. SCHACHTER
Chimie générale	Mlles	L. LAGARDE
Géologie		F. CATZIGRAS
Physique	MM.	GARRON
Physiologie		CASSAND
Mathématiques		OTTL
Physiologie		GARNIER
Chimie		TRAYNARD

A Monsieur le Professeur A. GUILLEMONAT

Hommage respectueux et reconnaissant.

Ce travail a été exécuté sous la direction de M. le Professeur A. Guillemonat. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici l'hommage de notre profonde reconnaissance pour les conseils éclairés qu'il nous a prodigués et pour la grande bienveillance qu'il nous a témoignée au cours de nos travaux.

M. le Professeur J. Chouteau a bien voulu faire enregistrer la plupart des spectres fournis à l'appui de ce travail. Nous le remercions vivement de son obligeance.

Que M. le Doyen P. Rouard, qui a accepté de présider le Jury d'examen, et MM. les Professeurs J. Metzger et A. Kirrmann, membres du Jury, soient assurés ici de notre reconnaissance.

Veuillent tous ceux qui nous ont soutenu de leur sympathie ou de leur aide trouver ici l'expression de notre gratitude.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 15

CHAPITRE PREMIER. — **PREPARATION DES HYDROCARBURES** 17

A. - **Introduction** 18

B. - **Préparation des carbures** 19

I. - Carbures éthyléniques 19

1° Hexadiène-1,5 19

2° Diméthyl-2,3 butadiène-1,3 20

3° Allylbenzène 21

4° Pentadiène-1,4 21

II. - Carbures alléniques 23

1° Préparation des allyl et propargyl-allènes 25

2° Méthyl-3. pentadiène-1,2 28

III. - Carbures acétyléniques 29

1° Pentène-1 yne-4 29

2° Hexène-1 yne-5 et hexadiyne-1-5, ... 31

CHAPITRE II. — **ACTION DES N BROMOIMIDES SUR LES HYDROCARBURES** 33

A. - **Considérations générales sur l'halogénation allylique** 34

1° Agents d'halogénation allylique 35

2° Influence de la structure de l'oléfine 36

3° Mécanismes de réaction 37

a) Mécanisme de substitution 37

b) Mécanismes d'addition 39

B. - **Moyens analytiques et moyens de séparation** 41

1° Moyens analytiques 41

2° Moyens de séparation 42

C. - **Action de la N bromosuccinimide et de la N bromophtalimide sur les hydrocarbures** 43

1° Préparation des N bromoimides 44

2° Halogénation des hydrocarbures :

Mode opératoire 45

I. - Composés de substitution 46

Résultats expérimentaux 46

Conclusion 60

II. - Produits d'addition 64

1° Dibromures d'addition 64

2° Produits d'addition C_1 70

Résultats expérimentaux 73

Spectres infrarouges 78

III. - Conclusion 83

CHAPITRE III. — **JUSTIFICATIONS THEORIQUES** 85

A. - **Introduction** 86

1° Méthode L.C.A.O. 88

2° Choix des paramètres électroniques 88

B. - **Substitution** 90

1° Considérations théoriques 90

2° Calculs 93

3° Conclusion 95

C. - **Addition** 97

1° Considérations théoriques 97

2° Calculs 97

3° Conclusion 101

CHAPITRE IV. — **SYNTHESES** 107

A. - **Introduction** 108

B. - **Bromures de substitution** 109

1° Préparation des alcools 109

Partie expérimentale 109

2° Réactions de GRIGNARD sur les bromures 113

a) Réaction sur un magnésien 114

b) Condensation de la méthyléthylcétone sur le magnésien du bromo-1 hexadiène-2,5 114

c) Duplication 115

3° Réaction de FRIEDEL et CRAFTS 116

Partie expérimentale 116

4° Synthèses de lactones 118

Partie expérimentale 118

5° Nitrile 119

6° Action du zinc sur le dibromo-1,6 hexadiène-2,4 120

C. - **Dibromures d'addition** 121

1° Acétylation 121

Partie expérimentale 122

2° Hydrolyse 125

D. - **Produits d'addition C_1 : amino alcools** 126

Mode opératoire 127

Résultats expérimentaux 127

CONCLUSION 131

BIBLIOGRAPHIE 135

ANNEXES 139

Index des spectres infrarouges 141

Spectres infrarouges 143

INTRODUCTION

Depuis les travaux de Wohl (100), de Ziegler et de ses collaborateurs (104) l'introduction d'un atome d'halogène en α d'une liaison éthylénique par action des bromoimides est devenue une technique classique qui s'est rapidement développée (30, 49).

En ce qui concerne les hydrocarbures, les recherches n'ont porté que sur des carbures mono ou polyéthyléniques. Les carbures acétyléniques et alléniques n'ayant fait l'objet d'aucun mémoire, nous nous sommes proposés d'étudier dans ce présent travail, le comportement d'une triple liaison, d'un enchaînement allénique vis-à-vis des réactions de substitution, et de comparer la réactivité des différentes insaturations entre elles. Nous avons été amenés ainsi à préparer un certain nombre d'hydrocarbures polyinsaturés nouveaux et à les soumettre à l'action de la N bromosuccinimide et de la N bromophtalimide. A côté des produits de substitution prévus, nous avons constaté la formation de produits d'addition résultant de la fixation d'une molécule de N bromoimide sur l'insaturation.

De tels produits n'avaient jamais été signalés, excepté pour le cyclohexène (104). Ils nous paraissent présenter un certain intérêt car par hydrolyse ils permettent d'accéder facilement aux α amino-alcools.

Notre étude comprendra les chapitres suivants :

I. — Préparation des hydrocarbures polyinsaturés.

II. — Action des N bromoimides sur les hydrocarbures.

— Produits de substitution.

— Produits d'addition.

III. — Justifications théoriques des résultats expérimentaux.

IV. — Synthèses.

— Dans les dérivés de substitution obtenus, l'halogène par suite de sa mobilité peut se prêter à un certain nombre de réactions d'échange.

— Les produits d'addition conduisent par hydrolyse aux α amino-alcools.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES HYDROCARBURES

A. - **INTRODUCTION**

B. - **PRÉPARATION DES HYDROCARBURES**

A. - INTRODUCTION

L'halogénation en position allylique entreprise par ZIEGLER et ses collaborateurs (104), et continuée par de nombreux chercheurs, n'a porté que sur des carbures éthyléniques simples ou des carbures aromatiques (30). Dans notre étude nous avons envisagé l'action des N bromoimides sur un ensemble d'hydrocarbures polyinsaturés, présentant tous un ou deux méthylènes en α de l'insaturation. Seuls parmi les carbures étudiés, l'hexadiène-1,5 et l'allylbenzène avaient été soumis à l'action de la N bromosuccinimide (104, 56, 66, 67), mais l'étude en avait été incomplète.

Nous avons pu grouper les carbures traités par famille suivant la nature de l'insaturation :

1° **Hydrocarbures éthyléniques :**

— hexadiène-1,5 : $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$
— diméthyl-2,3 butadiène-1,3 : $CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$
— allylbenzène : $C_6H_5{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$
— pentadiène-1,4 : $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

2° **Hydrocarbures alléniques :**

— hexatriène-1,2,5 : $CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$
— hexadiène-1,2 yne-5 : $CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$
— méthyl-3 pentadiène-1,2 : $CH_2{=}C{=}C(CH_3){-}C_2H_5$

3° **Hydrocarbures acétyléniques :**

— nonadiène-1,8 yne-4 :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

— pentène-1 yne-4 : $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$

— hexène-1 yne-5 : $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$

— hexadiyne-1,5 : $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$

Le nonadiène-1,8 yne-4, l'hexatriène-1,2,5, l'hexadiène-1,2 yne-5 ainsi que l'hexène-1 yne-5 et l'hexadiyne-1,5 n'avaient jamais été préparés, ou seulement sous forme de mélanges. Nous avons mis au point ces méthodes de préparations, et avons également apporté quelques modifications à la synthèse de l'hexadiène-1,5, améliorant considérablement le rendement final et la durée de réaction.

B. - PRÉPARATION DES HYDROCARBURES

I. - CARBURES ÉTHYLÉNIQUES

1° Hexadiène-1,5

Jusqu'en 1959, date des travaux de Dupont et Ziegler (32), l'hexadiène-1,5 était obtenu par une réaction de Grignard : duplication du bromure d'allyle par le magnésium (23). L'inconvénient majeur provenant de la séparation difficile éther-carbure, Dupont résolut le problème en utilisant le cuivre comme agent de duplication, la réaction ayant lieu dans l'éthanol.

$$2\,CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + 2\,Cu \rightarrow$$
$$Cu_2Cl_2 + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Partie expérimentale.

Tout en conservant le principe donné par Dupont, nous avons apporté quelques modifications à la préparation du cuivre pulvérulent et aux conditions opératoires.

1) *Duplication par le magnésium.*

Rendement en carbure : 65 %.

2) *Duplication par le cuivre.*

— *Préparation du cuivre pulvérulent :*

Les tentatives de réduction de solutions acétiques de SO_4Cu par SO_2 n'ayant donné aucun résultat, nous avons opéré par réduction d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre immédiate et totale.

On fait passer pendant 10 minutes un courant de SO_2 dans une solution aqueuse chaude d'acétate de cuivre à 10 %. On filtre, on lave à l'éther et on sèche sous vide. Le filtrat est ramené à la concentration voulue par addition d'acétate de cuivre solide. Après 5 à 6 opérations il est préférable de jeter la solution par suite de l'augmentation d'acidité du milieu (formation d'acide sulfurique) qui ralentit la précipitation.

Dosage électrolytique du cuivre	91,5 %
SO_2 absorbé	9,5 %

— *Duplication.*

75 g de cuivre ainsi préparés sont mis en suspension dans 150 g d'alcool éthylique. On ajoute 75 g de chlorure d'allyle et 2 % de bromure de sodium. La réaction démarre par chauffage au bain-marie. Au bout d'une heure nous notons un dégagement important de SO_2 qu'on recueille dans des pièges à MnO_4K. Le dégagement terminé un quart d'heure après, marque la fin de la réaction. Il est probable que le SO_2 apporté par le cuivre maintienne le milieu plus réducteur et de ce fait accélère la réaction.

L'augmentation de poids des pièges correspond exactement aux 9 % de SO_2 qui constituent l'impureté du cuivre. On filtre pour éliminer Cl_2Cu_2 formé, on lave à l'eau, on sèche sur CO_3K_2, et, pour éliminer le chlorure d'allyle restant, on chauffe une heure à reflux avec 15 g de sodium, on filtre et on rectifie. On obtient 60 g de biallyle. Rendement : 75 %. Ses constantes physiques sont :

Eb_{760} : 59-60° C ; n_d^{20} : 1,4040 ; d_4^{20} : 0,688

R.M. calculée 28,97 ; trouvée 29,148 ; exaltation 0,18

Son spectre infrarouge (n° 1) présente les bandes d'absorption caractéristiques de la fonction suivante :

double liaison bout de chaîne : 3.120 cm^{-1}, 1.820 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

2° **Préparation du diméthyl-2,3 butadiène-1,3**

S'opère en deux étapes :

a) Préparation de la pinacone par réduction et condensation de l'acétone à l'aide du magnésium amalgamé (25).

b) Déshydratation de la pinacone par l'intermédiaire du bromhydrate d'aniline (63).

$$H_3C \diagdown \quad \diagup CH_3$$
$$H_3C \diagup C(OH)—C(OH) \diagdown CH_3 \rightarrow CH_2=C(CH_3)—C(CH_3)=CH_2 + 2H_2O$$

Partie expérimentale.

Le mode opératoire est celui décrit par Couturier et Meunier (25).

Les constantes physiques du carbure sont :

Eb_{760} : 69° C ; n_d^{20} : 1,4403 ; d_4^{20} : 0,7224

R.M. calculée 29,07 ; trouvée 29,83 ; exaltation 0,76

Son spectre infrarouge (n° 2) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

double liaison bout de chaîne... 3.120 cm^{-1}, 1.800 cm^{-1}, 890 cm^{-1}

système diénique conjugué .... 1.610 cm^{-1}

3° Préparation de l'allylbenzène

S'obtient par une réaction classique de Grignard : condensation du bromure d'allyle sur le bromobenzène magnésium :

$$C_6H_5—MgBr + CH_2Br—CH=CH_2 \rightarrow C_6H_5—CH_2—CH=CH_2 + MgBr_2$$

A été préparé par Schreiber (87) et Hershberg (48).

Ses constantes physiques sont :

Eb_{15} : 52° C ; n_d^{20} : 1,5118 ; d_4^{20} : 0,8887

R.M. calculée 39,694 ; trouvée 39,820 ; exaltation 0,126

Son spectre infrarouge (n° 3) présente les bandes d'absorption caractéristiques de la fonction suivante :

double liaison bout de chaîne : 3.120 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 900 cm^{-1}.

4° Préparation du pentadiène-1,4

Le pentadiène-1,4 fut préparé par Kogerman (62) par interaction du bromure d'allyle sur le magnésien du bromure de vinyle. Le rendement en carbure était inférieur à 20 %, aussi avons nous utilisé la réaction classique des éthers dibromés sur les organo-magnésiens qui fut appliquée pour la première fois

par Dykstra, Lewis et Boord (33) modifiée par Shoemaker et Boord (88) et par Kistiakowsky, Ruhoff, Smith et Vaughnan (61).

Cette réaction comprend trois étapes :

1. — Préparation de l'éther dibromé : $CH_2Br—CHBr—OC_2H_5$.
2. — Réaction d'échange entre l'éther dibromé et le magnésien du bromure d'allyle :

$$CH_2Br—CHBr—OC_2H_5 + CH_2=CH—CH_2MgBr \rightarrow MgBr_2 + CH_2=CH—CH_2—CH\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_2Br\end{matrix}$$

3. — Traitement par le zinc et l'alcool butylique :

$$CH_2=CH—CH_2—CH\begin{matrix}OC_2H_5\\CH_2Br\end{matrix} + Zn \rightarrow CH_2=CH—CH_2—CH=CH_2$$

Elsener et Wallsgrove (34) ont étudié avec précision les conditions expérimentales qui permettent de préparer le magnésien du chlorure d'allyle avec de bons rendements.

Résultats expérimentaux.

Bromo-1 éthoxy-2 pentène-4.

Ses constantes physiques sont :

Eb_5 : 45-46° C ; n_d^{20} : 1,4580 ; d_4^{20} : 1,2217

R.M. calculée 43,46 ; trouvée 43,096 ; exaltation 0,36

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

double liaison bout de chaîne : 3.120 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1} et 910 cm^{-1}.

éther-oxyde : 1.100 cm^{-1}

Pentadiène-1,4.

Ses constantes physiques sont :

Eb_{760} : 26,5° C ; n_d^{20} : 1,3886 ; d_4^{20} : 0,6594

R.M. calculée 24,356 ; trouvée 24,367 ; exaltation 0,011

Rendement par rapport au bromo-1 éthoxy-2 pentène-4 : 85 %.

Son spectre infrarouge (n° 4) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

double liaison bout de chaîne : 3.120 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

groupement vinyl : 1.840 cm^{-1}.

II. - PRÉPARATION DES CARBURES ALLÉNIQUES

M^me^ MIGINIAC (68) avait constaté l'absence de réaction entre les halogénures d'allyle et le bromure de propargylmagnésium en solution éthérée. Le bromure de propargyle était également sans action. La condensation n'avait lieu qu'au sein du tétrahydrofuranne et donnait lieu à la formation des carbures que la théorie permettait d'espérer, c'est-à-dire au mélange d'acétylénique vrai et de son isomère allénique. Nous référant aux travaux de CROMBIE (26, 27), nous avons repris ces condensations en solution éthérée en utilisant comme catalyseur les ions cuivreux.

Les réactions d'échange ont alors lieu.

Lorsqu'on utilise comme agents de condensation les halogénures d'allyle, on obtient, avec un rendement d'environ 45 % le mélange des deux carbures :

l'allylallène : $CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

l'hexène-1 yne-5 : $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

Le mélange contient de 15 à 25 % d'acétylénique, suivant que l'on utilise comme agent de condensation le bromure ou le chlorure d'allyle.

Il se forme également au cours de ces réactions le nonadiène-1,8 yne-4 :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

Le mécanisme de réaction qui donne naissance aux deux premiers carbures peut être le suivant : si le bromure de propargylmagnésium se trouve sous forme allénique, l'attaque par l'halogénure d'allyle procède :

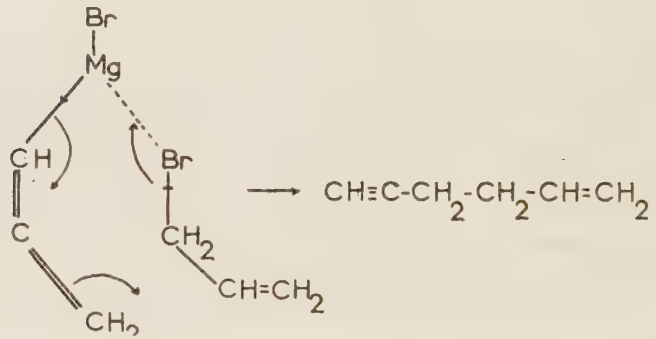
a) soit par attaque nucléophile pour donner le carbure allénique :

$$CH_2{=}C{=}\overset{-}{C}H{-}\overset{+}{M}gBr + CH_2{=}CH{-}CH_2Br$$

$$\rightarrow CH_2{=}C{=}\overset{-}{C}H{-}\overset{+}{M}gBr \rightarrow CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + MgBr_2$$

(Br^- : $\overset{-}{C}H{-}\overset{+}{M}gBr$; $CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2$: $\overset{-}{C}H$)

b) soit par transfert électronique circulaire pour donner l'isomère acétylénique :



La polarisabilité de la liaison C—Br est plus grande que celle de la liaison C—Cl. Il est normal d'obtenir plus d'allénique lorsqu'on utilise le bromure d'allyle.

Quant à la formation du nonadiène-1,8 yne-4 elle est due à l'action de l'halogénure d'allyle sur le dimagnésien $BrMg—CH_2—C\equiv C—MgBr$ (36). A 20° C, température de réaction, nous avons, selon Gaudemar (36) :

$$2\ BrMg—CH_2—C\equiv CH \rightarrow BrMg—CH_2—C\equiv C—MgBr + CH_3—C\equiv CH$$

$$BrMg—CH_2—C\equiv C—MgBr + 2\ CH_2=CH—CH_2Br \rightarrow CH_2=CH—CH_2—C\equiv C—CH_2—CH_2—CH=CH_2 + 2MgBr_2$$

Si l'on remplace les halogénures d'allyle par le bromure de propargyle, la condensation de cet halogénure sur son magnésien nous conduit avec un rendement de 45 à 50 % au mélange des trois carbures :

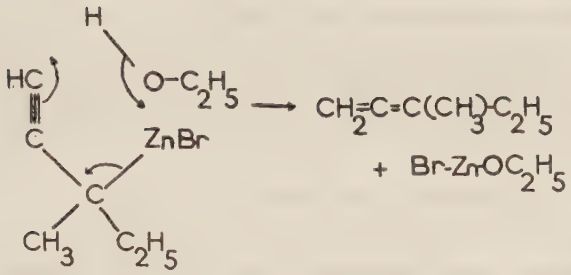
l'hexadiyne-1,5 : $CH\equiv C—CH_2—CH_2—C\equiv CH$

l'hexadiène-1,2 yne-5 : $CH_2=C=CH—CH_2—C\equiv CH$

le biallényle : $CH_2=C=CH—CH=C=CH_2$

Dans ce cas, la prédominance des carbures alléniques est encore très grande (80 à 85 % du mélange).

Quant au méthyl-3 pentadiène-1,2, il a été obtenu par Ipatieff (50) et récemment par Bailey (1) et Bertrand (7). Sa préparation suit la méthode générale de préparation des carbures alléniques par réduction des dérivés acétyléniques α halogénés par le couple zinc-cuivre (102, 7). L'isomérisation acétylénique-allène peut s'expliquer par un transfert électronique circulaire suivant ce schéma, si on admet la formation d'un organo-zincique entre le bromure et le zinc.



La synthèse de ce carbure se fait en trois étapes :

1. — Préparation du méthyl-3 pentyne-1 ol-3, par condensation de la méthyléthylcétone sur l'acétylène en présence de KOH en suspension dans le méthylal.

2. — Préparation du méthyl-3 bromo-3 pentyne-1, par estérification de l'alcool précédent par PBr_3.

3. — Action du couple zinc-cuivre sur ce bromure.

Partie expérimentale.

1° Préparation des allyl et propargyl-allènes

Le bromure de propargyle a été obtenu par la méthode de Kirrmann (60). Il a été rectifié deux fois sur bonne colonne avant d'être utilisé à la préparation du bromure de propargylmagnésium décrit par Gaudemar (37).

Dans un ballon équipé d'un agitateur central, d'une ampoule à brome et d'un tube à dégagement terminé par un piège à chlorure de calcium, on introduit le magnésium que l'on recouvre d'une petite quantité d'éther anhydre. On additionne un peu de chlorure mercurique et quelques grammes de bromure de propargyle. On chauffe pour déclencher la réaction et on refroidit immédiatement dans la glace. On ajoute alors la quantité théorique de bromure de propargyle en solution dans 4 fois son poids d'éther anhydre. La vitesse de l'addition est réglée de façon que l'on n'observe pas de dégagement gazeux à la sortie de l'appareil (dans ces conditions la préparation d'une molécule de magnésien demande de 8 à 10 heures).

Le magnésien terminé, on laisse la température revenir progressivement à 20° C, on ajoute alors 3 à 4 g de Cl_2Cu_2 fraîchement préparé et on condense les halogénures (90 % de la quantité théorique) dilués dans deux fois leur volume d'éther. L'addition est réglée de manière à maintenir un léger reflux de l'éther (durée 5 à 6 heures). On laisse reposer le tout une nuit à la température ambiante. On hydrolyse par l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, on extrait à l'éther, on sèche sur CO_3K_2, et on rectifie sur bonne colonne.

a) *Action des halogénures d'allyle.*

Après avoir chassé l'éther, le mélange d'allylallène et d'hexène-1 yne-5 est recueilli entre 70,5° C et 73,5° C. Le dosage de la fonction acétylénique vraie par la méthode MARSAK et KOULKES donne :

15 % d'acétylénique vrai lorsque X = Br
28 % d'acétylénique vrai lorsque X = Cl

Ces résultats sont confirmés par l'analyse chromatographique en phase vapeur (chromatographie faite sur colonne de silicone 550).

Le spectre infrarouge du mélange présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.
groupement allénique terminal : 1.970 cm^{-1}, 1.700 cm^{-1}, 840 cm^{-1}.
double liaison bout de chaîne : 3.120 cm^{-1}, 1.650 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

Séparation du carbure allénique de son isomère acétylénique.

Le mélange des deux carbures est traité par un excès de nitrate d'argent alcoolique. On sait que deux molécules de NO_3Ag sont nécessaires pour éliminer une molécule d'acétylénique. Après les traitements habituels l'allylallène rectifié présente un test absolument négatif au NO_3Ag alcoolique.

Ses constantes physiques sont :

Eb_{760} : 73-73,5° C ; n_d^{20} : 1,4480 ; d_4^{20} : 0,745
R.M. calculée 28,50 ; trouvée 28,74 ; exaltation 0,24

Son spectre infrarouge (n° 5) ne présente plus de raies acétyléniques.

On recueille environ 5 % de nonadiène-1,8 yne-4.

Eb_{20} : 56° C ; n_d^{20} : 1,4615 ; d_4^{20} : 0,806
R.M. calculée 40,82 ; trouvée 40,89 ; exaltation 0,07

Son spectre infrarouge (n° 6) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

éthylénique : 3.120 cm $^{-1}$, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

On est frappé par l'absence de la bande à 2.225 cm^{-1} caractéristique d'une triple liaison bisubstituée.

b) *Action du bromure de propargyle.*

Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment. Après hydrolyse il est nécessaire de laver abondamment la

fraction éthérée à l'eau pour éliminer le Cl_2Cu_2 résiduel. La séparation carbures-éther doit être effectuée soigneusement pour éviter tout entraînement de carbures. L'éther éliminé, nous obtenons trois fractions. La première (A) distille entre 81-82° C. La deuxième (B) est recueillie entre 86-91° C. Reste dans le ballon un résidu polymérisé (C).

Analyse de la fraction (A).

Elle est composée de l'hexadiène-1,3 yne-5 : $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$. L'analyse chromatographique en phase vapeur montre la présence d'un seul composé. Ce carbure se polymérise très vite. On l'obtient avec un rendement de 15 %.

Ses constantes physiques sont :

Eb_{760} : 81-82° C ; n_d^{20} : 1,4868 ; d_4^{20} : 0,790

R.M. Calculée 26,972 ; trouvée 28,276 ; exaltation 1,30

Ces constantes sont en bon accord avec celles données par Dupont (31).

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

diénique conjuguée bout de chaîne : 3.110 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}, 880 cm^{-1}.

Analyse de la fraction (B).

Elle est composée des deux carbures : hexadiène-1,2 yne-5 et hexadiyne-1,5. Le spectre infrarouge du mélange présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

groupement allénique terminal : 1.980 cm^{-1}, 850 cm^{-1}.

L'analyse chromatographique indique que le mélange est constitué de 90 % d'hexadiène-1,2 yne-5 et 10 % d'hexadiyne-1,5.

Deux distillations successives sous pression réduite nous ont permis d'obtenir l'hexadiène-1,2 yne-5 à l'état pur.

Ses constantes physiques sont :

Eb_{760} : 89-90° C ; n_d^{20} : 1,4703 ; d_4^{20} : 0,798

R.M. calculée 26,972 ; trouvée 27,272 ; exaltation 0,30

Son spectre infrarouge (n° 7) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

groupement allénique terminal : 1.980 cm^{-1}, 850 cm^{-1}.

Rendement en carbure : 35 %.

Analyse de la fraction (C).

Elle provient de la polymérisation du biallényle. Il ne nous a pas été possible jusqu'à présent d'obtenir ce carbure à l'état pur.

2° Préparation du méthyl-3 pentadiène-1,2

a) *Préparation du méthyl-3 pentyne-1 ol-3.*

On utilise l'appareillage décrit par Vavon (96). La potasse préparée selon le procédé Bertrand (7) est mise en suspension dans un mélange contenant 2/3 en volume d'éther oxyde d'éthyle et 1/3 de méthylal soigneusement desséchés. Le ballon est plongé dans une saumure refroidie aux environs de — 20° C.

On envoie alors dans le ballon de l'acétylène provenant d'un générateur à carbure de calcium. Le gaz est préalablement purifié par barbotage à travers une solution de sulfate de cuivre et une solution d'acide chromique, puis séché sur une colonne à chlorure de calcium. On purge plusieurs fois l'appareil afin de le débarrasser de l'air qu'il contient, et on sature le mélange réactionnel d'acétylène pendant quelques heures. On fait alors écouler goutte à goutte la méthyléthylcétone tout en maintenant l'arrivée d'acétylène. Le débit est réglé de façon que la température se maintienne aux environs de — 18° C. Une fois l'addition terminée, l'agitation est poursuivie pendant une heure environ. Le contenu du ballon est alors jeté dans 1.500 à 2.000 cm³ d'eau glacée. La couche organique est séparée par décantation et la couche aqueuse extraite plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis saturée d'anhydride carbonique de façon à neutraliser la potasse résiduelle. Elle est finalement séchée sur carbonate de potassium anhydre.

L'éther et le méthylal chassés, le produit brut est entraîné à la vapeur jusqu'à ce qu'on ait recueilli 15 à 20 cm³ de distillat riche en xylène et alcool butylique. On distille ensuite sous pression réduite et on obtient le méthyl-3 pentyne-1 ol-3 pratiquement pur.

Eb_{760} : 120,5° C ; n_d^{20} ; 1,4326 ; d_4^{20} : 0,863

R.M. calculée 29,39 ; trouvée 29,47 ; exaltation 0,08

b) *Préparation du méthyl-3 pentadiène-1,2.*

On fait tomber goutte à goutte 196 g (2 moles) de méthyl-3 pentyne-1 ol-3 additionné de 25 cm³ de pyridine et de 35 cm³ d'éther, dans 200 g de PBr_3 (2/3 de mole + 10 %) dilué dans 100 cm³ d'éther, en agitant modérément. La température du mélange réactionnel est maintenue au voisinage de — 30° C. La réaction terminée, on abandonne une heure. On extrait à l'éther, on lave abondamment à l'eau et on sèche sur chlorure de calcium. L'éther est chassé par distillation et les dernières traces sont éliminées à la trompe.

Le couple zinc-cuivre obtenu en traitant 130 g de poudre de zinc par la méthode de HENNION et SHEEHAN (47) est introduit dans un ballon à trois tubulures muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur à joint de mercure, d'un réfrigérant à reflux incliné à 45° suivi d'un réfrigérant descendant. On le met en suspension dans 400 cm^3 d'alcool absolu et on chauffe à l'ébullition. Les dérivés bromés bruts sont additionnés lentement de façon à maintenir le reflux. L'azéotrope carbure-alcool distille lentement, ainsi le carbure est extrait dès sa formation. Le chauffage est poursuivi quelques heures une fois l'addition terminée.

L'azéotrope est ensuite rectifié sur une bonne colonne et les queues sont envoyées sur le couple zinc-cuivre. L'azéotrope carbure-alcool est lavé à l'eau glacée et le carbure brut obtenu est agité avec une solution ammoniacale de NO_3Ag. Après un entraînement à la vapeur d'eau, le carbure est finalement rectifié.

Eb_{760} : 70-70,5° C ; n_d^{20} : 1,4320 ; d_4^{20} : 0,716

R.M. calculée 28,97 ; trouvée 29,70 ; exaltation 0,73

Son spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques du groupement allénique terminal : 1.980 cm^{-1}, 850 cm^{-1}.

III. - PRÉPARATION DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES

1° Pentène-1 yne-4

L'utilisation des réactions d'échange entre le bromure de propargyle et le bromure de vinylmagnésium, devenue d'un usage courant à la suite des travaux de NORMANT (69), pouvait constituer une première voie d'accès au pentène-1 yne-4. Les résultats obtenus par GAUDEMAR (38) montraient que la réaction conduisait au mélange du carbure acétylénique et de son isomère allénique, en quantité sensiblement égale.

$$CH_2{=}CH{-}MgBr + CH{\equiv}C{-}CH_2MgBr \rightarrow MgBr_2 + \begin{matrix} CH_2{=}C{=}CH{-}CH{=}CH_2 \\ CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \end{matrix}$$

Malheureusement, la séparation entre le mélange de carbures et le tétrahydrofuranne s'est avérée délicate, et les produits obtenus contenaient une assez forte quantité de bromure de propargyle n'ayant pas réagi, bien qu'on ait utilisé un gros excès de magnésien vinylique. De plus, le pourcentage d'isomère allénique dans le mélange était important (40 % environ). BERTRAND (7), généralisant la méthode de synthèse des oléfines qui utilise la réaction classique des éthers dibromés sur les organomagnésiens (33), mit au point la synthèse des vinylacétylènes.

Partie expérimentale.

Le pentène-1 yne-4 était connu, il avait été obtenu en premier lieu par Grignard (41) et par Paul (74) par cracking de l'acétate de pentyne-4 ol-1.

a) *Bromo-1 éthoxy-2 pentyne-4.*

Le ballon contenant le bromure de propargylmagnésium est plongé dans une saumure refroidie à — 15° C. Le dibromo-1,2 éthoxy-1 éthane (95 % de la quantité théorique) étendu de son volume d'éther anhydre est condensé lentement. Après les traitements habituels, le bromo-1 éthoxy-2 pentyne-4 est rectifié sous vide. Rendement : 85 %.

Eb_{12} : 69,5° C ; n_d^{20} : 1,4730 ; d_4^{20} : 1,2850

R.M. calculée 41,93 ; trouvée 41,70 ; exaltation 0,23

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

éther-oxyde : 1.100 cm^{-1}.

groupement allénique terminal : 1.940 cm^{-1}, 850 cm^{-1}.

La présence d'allénique dans le produit est due à un réarrangement propargyl-allénique partiel. Néanmoins, la proportion de ce constituant est très faible, elle ne doit pas excéder 10 à 15 %.

b) *Passage au pentène-1 yne-4.*

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

S'obtient par traitement au zinc et l'alcool butylique du bromo-1 éthoxy-2 pentyne-4.

Eb_{760} : 41-42° C ; n_d^{20} : 1,4150 ; d_4^{20} : 0,724

R.M. calculée 22,82 ; trouvée 22,817 ; exaltation 0,003

Rendement : 76 %.

Son spectre infrarouge (n° 8) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

double liaison bout de chaîne : 3.120 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

groupement allénique terminal : 1.930 cm^{-1}, 850 cm^{-1}.

Le produit décrit contient environ 10 % de vinylallène provenant de l'éther-oxyde allénique bromé :

$$CH_2{=}C{=}CH{-}CH\begin{matrix}\diagup\ OC_2H_5\\ \diagdown\ CH_2Br\end{matrix}$$

2° Hexadiyne-1,5 et hexène-1 yne-5

La condensation des halogénures d'allyle et du bromure de propargyle sur le bromure de propargylmagnésium ne nous a pas permis d'obtenir l'hexène-1 yne-5 et l'hexadiyne-1,5 comme on aurait pu s'y attendre. Griner (42) avait obtenu l'hexadiyne-1,5 par action de la potasse alcoolique sur le tétrabromo-1,2,5,6 hexane, mais ce procédé ne donne pas de bons rendements, et de plus une isomérisation de la triple liaison est possible en présence de potasse.

Henbest, Jones et Walls (46) avaient préparé le propyne $CH_3—C\equiv CH$ par action de l'amidure de sodium sur le dibromo-1,2 propane au sein de l'ammoniac liquide.

Nous référant à ces travaux, nous avons appliqué cette méthode respectivement :

au dibromo-1,2 hexène-5 :

$$CH_2Br—CHBr—CH_2—CH_2—CH=CH_2$$

et au tétrabromo-1,2,5,6 hexane :

$$CH_2Br—CHBr—CH_2—CH_2—CHBr—CH_2Br$$

bien que Bourguel (12) ait signalé la difficulté d'enlèvement de plusieurs molécules d'hydracides halogénés.

Pour éviter toute isomérisation possible de la fonction acétylénique vraie, nous avons opéré en présence d'un excès d'amidure de sodium de façon à bloquer la fonction acétylénique sous forme de dérivé sodé.

$$CH_2Br—CHBr—CH_2—CH_2—CH=CH_2 + 3\,NH_2Na \rightarrow CH_2=CH—CH_2—CH_2—C\equiv C—Na + 2\,NaBr + 3\,NH_3$$

Ce dérivé sodé donne lieu à la formation d'un ényne conjugué bisubstitué par réaction avec une molécule de dibromure. On obtient ainsi le dodécatriène-1,7,11 yne-5 :

$$CH_2=CH—CH_2—CH_2—C\equiv C—CH=CH—CH_2—CH_2—CH=CH_2$$

Partie expérimentale.

a) *Préparation du dibromo-1,2 hexène-5 et du tétrabromo-1, 2,5,6 hexane.*

Deux molécules d'hexadiène-1,5 sont traitées en solution dans 500 cm³ de CCl_4 par du brome en défaut (50 % de la quantité théorique). La bromuration se fait dans le mélange glace-sel. Le solvant et le carbure qui n'a pas réagi ayant été chassés, le dibromo-1,2 hexène-5 distille à 58° C sous 3 mm de Hg. Le résidu qui correspond au tétrabromure cristallise par refroidissement. Compte tenu du carbure qui n'a pas réagi les rendements sont 40 % en dibromo-1,2 hexène-5 et 40 % en tétrabromure.

$$CH_2Br—CHBr—CH_2—CH_2—CH=CH_2$$

Eb_3 : 58° C ; n_d^{20} : 1,5189 ; d_4^{20} : 1,6201

R.M. calculée 45,07 ; trouvée 45,33 ; exaltation 0,26

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques de la double liaison bout de chaîne :

$3.120\ cm^{-1}$, $1.640\ cm^{-1}$, $910\ cm^{-1}$

$CH_2Br—CHBr—CH_2—CH_2—CHBr—CH_2Br$

Fond à 49° C.

b) *Préparation de l'hexène-1 yne-5.*

300 g de dibromo-1,2 hexène-5 sont additionnés lentement à l'amidure de sodium fraîchement préparé par action de 86 g de sodium sur NH_3 liquide dans un excès de 3 litres de NH_3. La condensation a lieu à — 40° C. La réaction terminée, on laisse évaporer NH_3 à température ambiante, on hydrolyse ensuite par addition du mélange HCl-eau-$ClNH_4$. HCl est ajouté en quantité voulue pour neutraliser la soude formée. On extrait à l'éther, on sèche sur CO_3K_2. L'éther chassé, l'hexène-1 yne-5 distille à 71° C. On obtient 60 g de carbure, soit un rendement de 60 %.

Eb_{760} : 71° C ; n_d^{20} : 1,4182 ; d_4^{20} : 0,736

R.M. calculée 27,44 ; trouvée 27,39 ; exaltation 0,05

Son spectre infrarouge (n° 9) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : $3.320\ cm^{-1}$, $2.120\ cm^{-1}$.

double liaison bout de chaîne : $3.110\ cm^{-1}$, $1.640\ cm^{-1}$, $910\ cm^{-1}$.

L'analyse chromatographique en phase vapeur révèle la présence d'un seul constituant.

Par distillation du résidu sous pression réduite, on recueille 10 g de dodécatriène-1,7,11 yne-5.

Eb_{25} : 65-66° C ; n_d^{20} : 1,4690 ; d_4^{20} : 0,818

R.M. calculée 54,11 ; trouvée 54,46 ; exaltation 0,35

Son spectre infrarouge est caractérisé par la bande à $2.250\ cm^{-1}$, spécifique de la fonction acétylénique bisubstituée.

c) *Préparation de l'hexadiyne-1,5.*

490 g de tétrabromure sont additionnés à l'amidure de sodium obtenu par action de 168 g de sodium sur NH_3 dans 4 litres de NH_3. Après les traitements habituels, on recueille 46 g d'hexadiyne-1,5 soit un rendement de 49,5 %.

Eb_{760} : 87,5° C ; n_d^{20} : 1,4388 ; d_4^{20} : 0,792

R.M. calculée 25,904 ; trouvée 25,891 ; exaltation 0,013

Son spectre infrarouge (n° 10) présente les bandes d'absorption caractéristiques de la fonction acétylénique vraie : $3.320\ cm^{-1}$, $2.120\ cm^{-1}$.

CHAPITRE II

ACTION DES N BROMOIMIDES SUR LES HYDROCARBURES

A. - CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'HALOGÉNATION ALLYLIQUE

B. - MOYENS ANALYTIQUES ET MOYENS DE SÉPARATION

C. - ACTION DES N BROMOIMIDES SUR LES CARBURES

A. - CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR L'HALOGÉNATION ALLYLIQUE

C'est à la suite des travaux de Wohl (100) qu'apparut une méthode générale de substitution en position allylique par un atome d'halogène dans une oléfine.

$$—CH_2—CH=CH_2 \rightarrow —CH=CH—CHX—$$

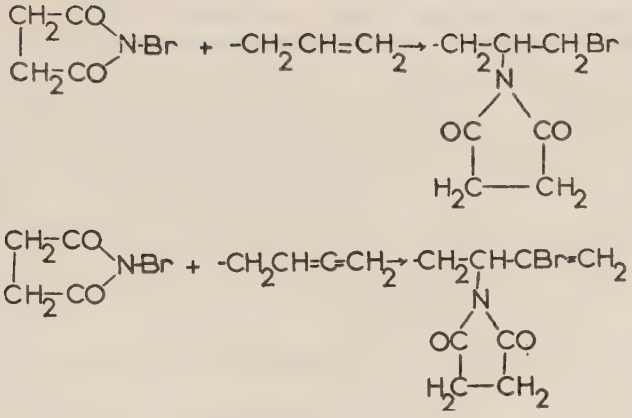
Les travaux de Wohl (100, 101) n'eurent au début qu'un intérêt théorique. Cette méthode, reprise et mise au point par Ziegler et ses collaborateurs en 1942 (104), s'est rapidement développée en chimie organique (30, 49).

Reprenant une telle étude sur un certain nombre d'hydrocarbures polyinsaturés (éthyléniques, alléniques et acétyléniques), nous avons trouvé à côté des produits de substitution prévus par Ziegler deux sortes de produits d'addition.

— des dibromures provenant de l'addition de brome sur la double liaison, dont le rendement est d'environ 5 % par rapport à la N bromoimide utilisée.

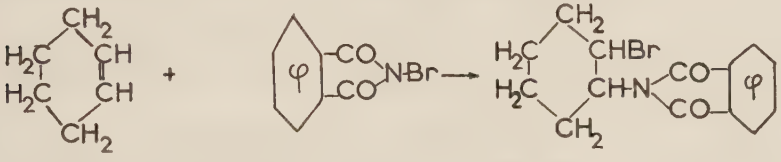
$$R—CH_2—CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow R—CH_2—CHBr—CH_2Br$$

— et surtout des produits d'addition résultant de la fixation d'une molécule de N bromoimide (N bromosuccinimide par exemple) sur une double liaison en bout de chaîne ou sur la double liaison interne de l'enchaînement allénique.

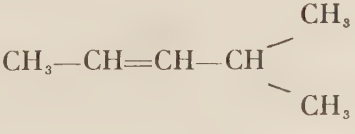


Comme nous le montrerons plus loin, le processus de formation de ces produits d'addition est ionique.

Bien que Kharasch (58) ait affirmé qu'il était impossible d'additionner une molécule de N bromophtalimide ou de N bromosuccinimide sur une double liaison, un certain nombre d'auteurs ont identifié par la suite de tels produits. Ziegler (104) avait signalé l'addition de la N bromophtalimide sur le cyclohexène (rendement 10 %) sans toutefois définir le mode de fixation. Traynard (93) reprenant cette étude a pu identifier le bromo-2 cyclohexyl phtalimide qui résulte de la fixation des ions bromure et phtalimidyle sur la double liaison (rendement 50 %).



Ce n'est pas là le seul mode de fixation, et Traynard bien qu'ayant pu isoler 2 autres formes, n'a pu déterminer leur structure. Ce même auteur signale également l'addition de la N bromophtalimide sur quelques carbures éthyléniques (92), en particulier sur le pentène-1 (amylène) : $CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH_2$ et sur le méthyl-2 pentène-3 :



1° Agents d'halogénation allylique

Depuis les premières études de Wohl avec la N bromoacétamide, diverses N bromoimides ont été employées : citons surtout la N bromosuccinimide et la N bromophtalimide, puis à un degré

moindre, la N bromosaccharine, certaines N chloroacynalides et N bromoamides (sauf les sulfonamides ou imides). On a pu constater l'inefficacité des N bromoglutarimide, N bromohexahydrophtalimide et N chlorosuccinimide dans ce type de réaction (30). Les études systématiques et théoriques poursuivies depuis le travail initial de Ziegler nous permettent de définir les conditions que doit remplir un composé R—Y—X pour qu'il puisse être utilisé comme agent d'halogénation allylique (73). Le composé doit pouvoir subir une fission homolytique : formation des radicaux libres R—Y° et $\overset{\circ}{X}$. Cette fission implique certaines caractéristiques de structure et de comportement.

- — Coplanéité des atomes du donneur d'halogène.
- — Egalité des distances interatomiques —C═C— et Y—X.
- — Similitude angulaire des systèmes $\overrightarrow{C{=}C}\diagup^{CH}$ et $\overrightarrow{—Y}\diagup^{H}$.
- — Insolubilité du donneur d'halogène dans le milieu et dispersion poussée de celui-ci, accroissant la surface où se produisent les échanges radicalaires.
- — Apolarité de la liaison —Y—X permettant la solubilisation dans le milieu de l'halogène atomique en évitant son ionisation.

Les dérivés se conformant le plus aux conditions précédentes (nous verrons plus loin qu'il n'en est pas toujours ainsi) sont de deux types. Ceux de la forme R—N—X dans lesquels l'halogène est lié à un atome d'azote : N haloamides (15, 22, 73), N haloimides (30, 49, 104), N haloamines (104) entre autres ; et ceux du type R—O—X où l'halogène est lié à un atome d'oxygène tels les hypohalites d'alcoyle (57, 98, 90).

Horner et Winkelmann (49) ont réuni dans un récent mémoire l'essentiel des travaux relatifs à l'action des agents d'halogénation allylique. De leur étude il découle que seules la N bromosuccinimide et la N bromophtalimide se conforment aux règles énoncées ci-dessus. De plus ces N bromoimides sont d'obtention aisée, et leur stabilité est très grande.

2° Influence de la structure de l'oléfine

L'halogénation allylique a donné lieu à de nombreuses applications avec les hydrocarbures mono et polyéthyléniques.

Les observations suivantes se dégagent des résultats obtenus :

- — Par suite de la résonance des formes limites du radical libre, une chaîne hydrocarbonée insaturée peut être l'objet de réarrangements structuraux ayant pour conséquence la migration de la liaison éthylénique (4, 59). Cette migration

est d'autant plus aisée que la liaison éthylénique se trouve en position médiane.

— La formation intermédiaire du radical libre et les phénomènes de résonance qui l'accompagnent expliquent également les possibilités d'isomérisation géométrique signalées pour des oléfines de forme cis (59).

— Des facteurs stériques peuvent contrecarrer l'halogénation allylique : c'est ainsi que l'édifice des cycloalcènes renfermant moins de 6 atomes de carbone se prête mal à l'introduction d'un atome de brome (14). Par contre l'encombrement dû à des substituants hydrocarbonés n'interdit pas le remplacement d'un hydrogène tertiaire (5).

— La présence au voisinage du méthylène à substituer d'une fonction polaire empêche complètement l'halogénation radicalaire. Ainsi Traynard dans des travaux non publiés a obtenu avec des rendements de 100 % l'addition de la N bromophtalimide sur l'éthoxy-1 butène-1, le dihydropyrane et le vinylbutyléther.

3° Mécanismes de réaction

Deux réactions différentes ont lieu simultanément. Une réaction radicalaire qui conduit aux produits de substitution, une réaction ionique donnant naissance aux produits d'addition.

a) Mécanisme de substitution.

L'emploi d'un solvant apolaire, du peroxyde de benzoyle comme catalyseur, laisse prévoir un mécanisme radicalaire pour les réactions de substitution. Bloomfield (8) en 1944 fut l'un des premiers à définir l'allure générale de la réaction. Il décrivit un mécanisme radicalaire faisant intervenir les produits formés. La justification de ses hypothèses repose sur la probabilité d'existence des radicaux libres, ceux-ci seront d'autant plus stables que l'électron non apparié pourra se délocaliser. Chaque chaîne de réaction est assujettie aux étapes successives d'initiation, de transmission et de terminaison. Mais toutes évoluent indépendamment les unes des autres. La réaction s'arrête lorsque tous les radicaux halogénés sont fixés sur l'oléfine. Dauben et Mac Coy (28), se basant sur des considérations thermodynamiques mettent en doute le mode de terminaison proposé par Bloomfield. Selon ces auteurs, la réaction prendrait fin par formation de produits inactifs et stables résultant de l'interaction de radicaux issus du réactif.

Les réactions de substitution sont donc conditionnées par leur mécanisme radicalaire. Elles seront conduites dans un milieu apolaire de façon à éviter l'ionisation et à atténuer le pouvoir oxydant qu'acquiert dans ces conditions le réactif (2, 44). La

chaleur, la lumière et la présence de catalyseur accéléreront la formation des radicaux. Nous admettrons que, dans les conditions des réactions étudiées, seuls seront vecteurs de radicaux libres, les radicaux imides, alcéniques et alciniques.

1. — *Initiation.*

Le radical d'initiation est obtenu par dédoublement d'une molécule de peroxyde (appelons Y ce radical). Il peut être obtenu également à partir des systèmes allyliques qui donnent facilement des peroxydes (28) :

$$R—CH_2—CH=CH—R \rightarrow R—\underset{\underset{\underset{\underset{H}{|}}{O}}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{CH}}—CH=CH—R$$

Le radical formé attaquera une molécule d'oléfine

$$Y^{\circ} + R—CH_2—CH=CH_2 \rightarrow YH + R—\overset{\circ}{C}H—CH=CH_2$$

dans ce radical allylique trois électrons sont répartis sur 3 atomes de carbone disposés dans un même plan :

$$\overset{\circ}{C}H_2—\overset{\circ}{C}H—\overset{\circ}{C}H—R$$
$$\quad 1 \qquad 2 \qquad 3$$

2. — *Substitution.*

L'attaque par l'atome de brome de la N bromosuccinimide ou de la N bromophtalimide peut donc se faire sur le carbone *1* ou *2* donnant ainsi 2 bromures de substitution : l'un par substitution normale en α de la double liaison, l'autre correspondant à la transposition allylique.

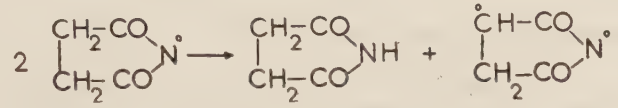
$$R\text{-}\dot{C}H\text{-}CH\text{=}CH_2 + \begin{matrix} CH_2\text{-}CO \\ | \quad\quad NBr \\ CH_2\text{-}CO \end{matrix} \longrightarrow \begin{cases} R\text{-}CHBr\text{-}CH\text{=}CH_2\ (I) \\ R\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_2Br\ (II) \end{cases} + \begin{matrix} CH_2\text{-}CO \\ | \quad\quad N^{\bullet} \\ CH_2\text{-}CO \end{matrix}$$

C'est ainsi qu'avec l'hexadiène-1,5 nous obtenons 90 % de la forme *(II)* et 10 % seulement de la forme *(I)* (3). Ce résultat est lié à la stabilité plus grande des formes transposées. Le radical succinimidyle formé a 2 possibilités d'attaque, il peut soit réagir sur une molécule d'oléfine, soit sur un autre radical succinimidyle.

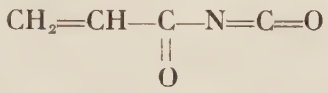
3. — *Fermeture du cycle.*

— Attaque du méthylène en α de l'insaturation.

On pourrait penser que 2 radicaux succinimidyles se combinent pour donner le disuccinimide. Or ce corps n'a jamais pu être isolé dans cette réaction (9). Il n'est pas impossible que 2 radicaux succinimidyles réagissent l'un sur l'autre pour donner une molécule de succinimide et un diradical :



Ce diradical est instable et se transforme en isocyanate d'acryle par ouverture du cycle :



Une réaction semblable se produit par action de la N bromosuccinimide sur le bromure d'allyle en présence de peroxyde de benzoyle (10). On obtient alors avec un rendement de 70 % l'isocyanate de β bromo-propionyl :

La formation de l'isocyanate d'acryle dépend du rapport N bromosuccinimide/oléfine, et ne peut s'obtenir en proportion appréciable qu'en présence d'un excès de N bromosuccinimide.

b) Mécanismes d'addition.

Le mécanisme est ionique, l'ionisation serait due à une polarisation de la liaison N-Br par des composés ionisants tels que : eau, sels, bases.

1. — *Formation des dibromures.*

La formation des dibromures correspond à l'addition d'une molécule de brome sur la double liaison.

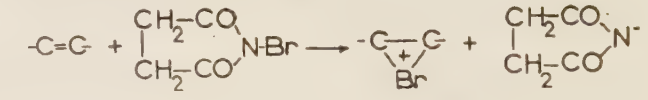
Une première explication faisait intervenir l'acide bromhydrique provenant d'une déshalogénation spontanée du bromure de substitution :

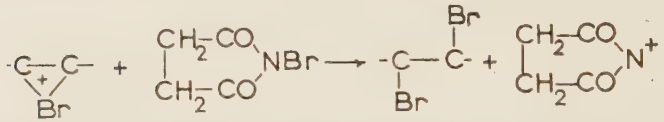
(I) *(II)*

HBr ainsi libéré, par action avec une molécule de N bromosuccinimide donnait lieu à la formation de brome moléculaire (3). On obtient en général de l'ordre de 5 % de dibromure d'addition, il

devrait donc se former une quantité équivalente de diène conjugué *(II)*, or il n'a jamais pu être mis en évidence. Par contre la présence de sels dans les N bromoimides augmente considérablement le rendement en dibromure d'addition, ainsi le cyclohexène traité avec de la N bromosuccinimide pure donne 10 % de dibromure et 20 % en présence de KCl. Il est donc plus vraisemblable d'attribuer la formation des dibromures à la présence de BrK coprécipité lors de la cristallisation des N bromoimides (5).

Le mécanisme devient donc :



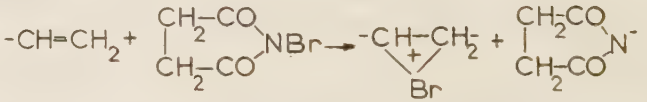


Nous avons une trans addition (82). Les 2 ions succinimidyles se recombinent pour donner 2 radicaux libres par transfert électronique.

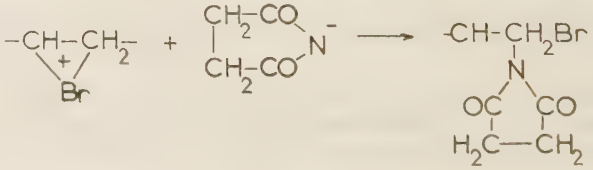
2. — *Addition de la N bromosuccinimide (ou de la N bromophtalimide) sur la double liaison.*

La rupture hétérolytique entre le brome et l'azote est thermodynamiquement possible puisqu'elle ne nécessite que 33 kcal (5, 75), d'autre part les électronégativités du brome et de l'azote sont légèrement différentes (respectivement 2,8 et 3) (75, 76). Il est donc possible de rendre compte du mécanisme ionique de la réaction.

Nous venons de voir qu'au cours de la formation du dibromure d'addition nous avions formation d'un ion ponté bromonium et d'un ion succinimidyle.



L'ion succinimidyle formé peut réagir sur l'ion bromonium et de ce fait donner naissance au second produit d'addition :



B. - MOYENS ANALYTIQUES ET MOYENS DE SÉPARATION

1° Moyens analytiques

Ce que nous savons sur les mécanismes de l'halogénation allylique nous laisse prévoir que les produits bruts de réaction seront des mélanges complexes. Il nous a donc fallu prévoir, outre la spectrographie infrarouge, un certain nombre de méthodes analytiques permettant l'analyse et l'identification des produits formés.

a) Dosage du brome total.

Combustion du bromure par le peroxyde de sodium effectuée dans une bombe de Parr ; les prises de bromure sont inférieures à 0,1 g.

Ce dosage permet de nous rendre compte si notre substance est un monobromure ou un dibromure. Nous le désignons par BrT : poids de brome pour 100 g de substance.

b) Dosage de l'azote.

Par la méthode de Kjeldalh.

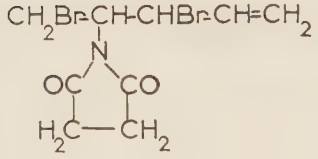
Nous désignerons par NT le poids d'azote pour 100 g de substance

c) Indice de saponification.

La saponification est faite par la potasse en solution dans l'alcool éthylique. Cet indice a été exprimé en mole de potasse réagissant sur 100 g de substance traitée. L'inverse de cet indice multiplié par 100 est égal au poids moléculaire si la substance traitée comporte un brome saponifiable en totalité.

Cet indice nous a été d'une grande utilité. Il nous a permis d'établir la formule brute des produits d'addition en nous donnant le poids moléculaire. Ainsi, par action de la N bromosuccinimide sur le pentadiène-1,4, le poids moléculaire du produit d'addition

déterminé par saponification est égal à 320. Il est donc vraisemblable que ce dernier soit le dibromo-1,3 succinimido-2 pentène-4 (poids moléculaire 325), obtenu par addition d'une molécule de N bromosuccinimide sur le bromo-1 pentadiène-2,4 qui résulte de la substitution :



L'halogénation de l'allylallène conduit au produit brut de substitution :

$$CH_2{=}C{=}CH{-}CHBr{-}CH{=}CH_2$$

La potasse alcoolique étant sans action sur ce bromure, nous en avons conclu que le brome était de nature vinylique et que le monobromure répondait à la formule : $CH_2{=}CBr{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$.

Outre ces essais, nous avons eu recours dans le domaine purement chimique à la transformation des bromures par des réactions de mise en œuvre plus longue, en particulier :

d) Réduction au couple zinc-cuivre.

Se fait selon la méthode Hennion et Sheehan (47). Des travaux antérieurs nous fournissent les renseignements suivants :

Les bromures de la forme $R{-}CH_2{-}CHBr{-}C{\equiv}CH$ sont réduits en un mélange formé du carbure acétylénique prévu et surtout de son isomère allénique (7, 39, 47, 103).

Nous avons pu, de cette façon, identifier les monobromures :

$$CH{\equiv}C{-}CHBr{-}CH{=}CH_2$$
et $CH{\equiv}C{-}CHBr{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

e) Déshalogénation par le zinc dans l'alcool éthylique.

Permet l'identification des dibromures d'addition. Deux atomes de brome vicinaux sont enlevés par action du zinc dans l'éthanol. On obtient ainsi le carbure de départ.

$$R{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_2Br + Zn \rightarrow R{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + ZnBr_2$$

Lorsque les deux atomes de brome sont chacun au bout de la chaîne carbonée, il y a également déshalogénation avec cyclisation.

2° Moyens de séparation

Pour nous permettre de fractionner les différents bromures obtenus, il nous est apparu nécessaire de monter une colonne tenant facilement le vide, munie d'un moyen de chauffage doux évitant les points de surchauffe qui favorisent la polymérisation ou la décomposition de certains bromures.

La colonne a été construite avec un tube de 60 cm de long et 13 mm de diamètre, rempli d'anneaux de Fenske en verre de

4 mm de diamètre, et entouré d'un tube Dewar argenté pour assurer l'isolement thermique. Les séparations étant très difficiles avec une telle colonne, nous avons envisagé d'en augmenter le nombre de plateaux théoriques en échangeant le remplissage en verre par un autre métallique qui devait résister à la corrosion par les bromures ou par l'acide bromhydrique éventuellement présent par suite d'une légère décomposition des bromures, en particulier des dibromures. Nous avons choisi des anneaux de tantale de 0,125 × 0,25 × 0,25 cm et qui nous ont donné entière satisfaction.

A reflux total, 5 cm^3 refluant par minute en tête de colonne, le nombre de plateaux théoriques déterminé par la méthode de Mc Cabe et Thiele avec le diagramme tétrachlorure-benzène des International Critical Tables, a été trouvé égal à 15.

Cette colonne a été complétée par une installation de vide comportant une réserve de 50 litres, les pièges indispensables à la protection de la pompe et une régulation de la pression à 0,3 mm de Hg près grâce à un manostat à mercure arrêtant la pompe lorsque la pression d'utilisation est atteinte. L'étanchéité de l'ensemble colonne, réserve, piège, est telle que la pompe à vide ne se met en marche que toutes les heures environ pour une pression de service égale à 10 mm de Hg.

Le chauffage du ballon est assuré par un bain de polyéthylène glycol qui assure un chauffage homogène sans points chauds.

C. - ACTION DE LA N BROMOSUCCINIMIDE ET DE LA N BROMOPHTALIMIDE SUR LES HYDROCARBURES

L'ensemble des travaux effectués sur la bromuration allylique (16, 17, 30, 49, 64, 84, 85, 86, 104) paraît indiquer que de tous les agents d'halogénation spécifiques, la N bromosuccinimide et la N bromophtalimide sont les plus utilisées. Nous avons donc pensé traiter nos carbures par ces deux N bromoimides. Une étude comparative faite sur l'hexadiène-1,5, l'allylbenzène, et le dimé-

thyl-2,3 butadiène-1,3 (tableau 1) montre la similitude des résultats obtenus, ce qui nous a conduit à soumettre nos carbures à la seule action de la N bromosuccinimide.

Seuls parmi les carbures étudiés, l'hexadiène-1,5 (4, 55, 56) et l'allylbenzène (3, 5, 67) avaient été soumis à l'action de la N bromosuccinimide, mais l'étude en était incomplète, aucun auteur ne signalant l'existence des produits d'addition correspondants.

Nous avons adopté le mode opératoire décrit par Karrer et Ringli (56) sous réserve de quelques modifications qui seront signalées en temps voulu.

1° Préparation des N bromoimides

a) Préparation de la N bromosuccinimide (NBS).

Il est indispensable d'opérer avec un réactif très pur, exempt de brome libre. Le produit que nous avons utilisé a été préparé suivant la technique décrite par Lecocq (65).

On dissout 64 g de soude dans 400 cm³ d'eau et on ajoute 300 g de glace pilée. On refroidit de l'extérieur et quand le mélange est bien froid, on ajoute 160 g de succinimide bien pulvérisée, provenant de la recristallisation dans l'alcool du produit brut obtenu par distillation du succinate d'ammonium. On agite jusqu'à dissolution complète et on ajoute en une seule fois 85 cm³ de brome. Le ballon dans lequel on effectue la réaction est alors agité vigoureusement de façon à disperser les amas. On essore rapidement. Le gâteau est ensuite broyé soigneusement avec de l'eau glacée, puis essoré de nouveau, et cette dernière opération est recommencée jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent pratiquement plus de brome. Le produit est alors dissous dans l'eau bouillante (on utilise 700 à 800 cm³ d'eau pour 100 g de produit brut) et la solution est filtrée sans délai. Par refroidissement, on obtient des cristaux blancs de N bromosuccinimide à 44,5 % de brome actif, ce qui correspond à un produit de 99 % de pureté.

b) Préparation de la N bromophtalimide (NBP).

A la méthode de Bredt (13), nous avons préféré celle de Traynard (94) qui permet de préparer de grandes quantités de produit avec d'excellents rendements.

On prépare les solutions suivantes :

1) La phtalimide (240 g) finement pulvérisée est dissoute dans 200 cm³ de lessive de soude 10 N étendue de 4.000 cm³ d'eau. Pour éviter l'hydrolyse de la phtalimide, la mise en solution doit être faite à 0° C.

2) Le brome (88 cm³) est dissous dans 1.500 cm³ d'éther lavé 3 fois avec 400 cm³ d'eau. La mise en solution doit être faite à la température de — 10° C.

La solution 2 froide est ajoutée en 3 à 4 fois dans la solution refroidie à — 5° C. Entre chaque addition on agite jusqu'à disparition de la couleur du brome. On observe la formation d'une émulsion de N bromophtalimide, d'eau et d'éther qui surnage. Un léger excès de brome doit colorer le milieu réactionnel en fin d'opération. Après avoir agité vivement 5 à 10 minutes ce mélange, on soutire le liquide sous-jacent, et on lave la pâte qui surnage avec son volume d'eau glacée. On essore rapidement sur un buchner pour éliminer la majeure partie de l'éther et de l'eau. On lave avec le minimum d'acide acétique. La N bromophtalimide est utilisable telle quelle pour les bromurations.

Pour la conserver plus longtemps, on peut la cristalliser dans l'acide acétique glacial bouillant.

2° **Halogénation des hydrocarbures : mode opératoire**

Dans un ballon de 2 litres, muni d'un agitateur à joint de mercure et d'un réfrigérant à reflux, on introduit 1 mole de carbure, la N bromoimide (les 4/5 de la quantité théorique), 10 g de peroxyde de benzoyle et 800 cm^3 de CCl_4 sec. On chauffe à reflux en maintenant l'agitation jusqu'à réaction totale. Après refroidissement, on essore le résidu solide (qui est de la succinimide : fusion 120° au lieu de 122°). On l'extrait par du CCl_4 à chaud. On chasse l'excès de carbure et de solvant sous une pression de 185 mm de Hg.

Les produits de substitution et les dibromures d'addition sont obtenus par distillation sous des vides plus poussés, et enfin le résidu solide sublimé sous 1/100 de mm de Hg permet de récupérer les produits d'addition.

Le temps de réaction est différent suivant les carbures traités. Il dépend de la nature de l'insaturation. La réactivité d'une triple liaison vis-à-vis d'un méthylène en α étant plus grande que celle d'une double liaison ou d'un enchaînement allénique, la durée de réaction est plus courte pour des carbures acétyléniques que pour des carbures éthyléniques ou alléniques (tableau 2, page 63).

Karrer et Ringli (55, 56) préconisaient l'emploi d'un rayonnement ultraviolet comme initiateur de chaîne. Nous l'avons utilisé pour une étude comparative (tableau 1, page 62), et avons constaté une amélioration sensible du temps de réaction ; quant aux rendements en produits de substitution et d'addition, ils ne sont que très légèrement augmentés. Il est certain que nous aurions observé des modifications plus importantes si nous avions eu un ballon en quartz pour faire nos réactions, les ballons pyrex absorbant une grande partie du rayonnement.

Pour permettre une étude comparative, nous étudierons séparément les produits de substitution et les produits d'addition, en rappelant une nouvelle fois que ces produits se forment simultanément.

I. - COMPOSÉS DE SUBSTITUTION

Nous avons traité successivement les carbures suivants : hexadiène-1,5, diméthyl-2,3 butadiène-1,3, allylbenzène, pentadiène-1,4, hexatriène-1,2,5, hexadiène-1,2 yne-5, méthyl-3 pentadiène-1,2, nonadiène-1,8 yne-4, hexène-1 yne-5, et bipropargyle.

Hexadiène-1,5

Nous avons isolé un monobromure et un dibromure de substitution. Les fonctions caractéristiques sont établies avec certitude par spectrographie infrarouge et les moyens analytiques envisagés.

1) *Bromo-1 hexadiène-2,5 :*

$$CH_2Br—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$$

On obtient le mélange des bromures suivants :

$CH_2Br—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$ *(I)* et $CH_2=CH—CHBr—CH_2—CH=CH_2$ *(II)*

La forme *(I)* provenant de la forme *(II)* par transposition allylique. Bateman et Cunneen (4) ont montré par dosage spectrographique que ce mélange est constitué de 90 % de la forme *(I)* et 10 % de la forme *(II)*.

Eb_{11} : 42-43° C ; n_d^{20} : 1,4950 ; d_4^{20} : 1,263

R.M. calculée 36,74 ; trouvée 37,20 ; exaltation : 0,46

R.M. calculée 36,74 ; trouvée 37,20 ; exaltation : 0,46.

BrT : 50,32 (théorique 49,69).

Rendement par rapport à la N bromosuccinimide : 49,3 %.

Son spectre infrarouge (n° 11) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

double liaison bout de chaîne : 3.110 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 990 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.

double liaison interne : 1.670 cm^{-1}, 965 cm^{-1}.

Thompson (91) a montré que les bandes à 990 cm^{-1} et 965 cm^{-1} étaient caractéristiques respectivement des groupements R—CH $=CH_2$ et R—CH=CH—CH_2.

2) *Dibromo-1,6 hexadiène-2,4 :*

$$CH_2Br—CH=CH—CH=CH—CH_2Br$$

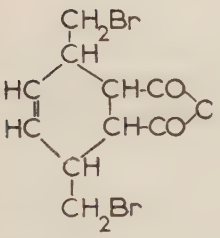
Il est obtenu par double transposition allylique du dibromure $CH_2=CH—CHBr—CHBr—CH=CH_2$. Après distillation du bromo-1

hexadiène-2,5 et du dibromure d'addition (le dibromo-1,2 hexène-5), le résidu solide est extrait à l'essence 40-60, le dibromo-1,6 hexadiène-2,4 cristallise par refroidissement. Rendement : 5,16 % par rapport à la NBS. Pour l'obtenir avec de bons rendements, on traite le bromo-1 hexadiène-2,5 par de la NBS : 68 g de bromo-1 hexadiène-2,5 sont traités par 72 g de NBS comme il a été vu précédemment. Après les traitements habituels, on obtient 50 g de dibromo-1,6 hexadiène-2,4.

Fusion : 86° C.

BrT : 66,6 (théorique 65,90).

Structure du dibromo-1,6 hexadiène 2,4 :

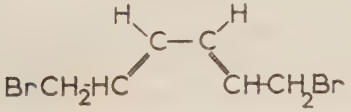


La structure diénique conjuguée est nettement établie par la formation d'un adduct de ce dibromure avec l'anhydride maléique que l'on fait réagir avec un excès de 10 % dans le benzène anhydre. La réaction se déclenche dès que l'on chauffe un peu. Après élimination du benzène puis cristallisation dans l'essence 40-60, on obtient l'anhydride de (bromo-méthyl) -2,5 Δ-3 tétrahydrophtalique.

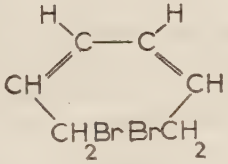
Fusion : 98° C.

BrT : 47,19 (théorique 47,34).

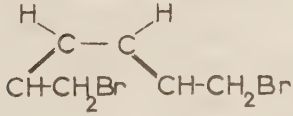
Plusieurs isomères géométriques sont possibles : si l'on ne fait pas intervenir les isomères s-trans et s-cis dus au système conjugué, nous avons les formes :



trans-trans s-cis (I)



cis-cis s-cis (II)



cis-trans s-cis (III)

Les formes s-trans et s-cis se déduisent de *(I)* et de *(II)* par rotation autour de la liaison centrale qui est libre.

Il semble que ce soit l'isomère *(I)* qui prédomine car la formation d'un cycle avec l'anhydride maléique ne peut avoir lieu commodément qu'avec celui-ci, sa position centrale étant la plus dégagée.

Allylbenzène

La durée de réaction importante (15 heures avec la NBS et 20 heures avec la NBP) est due sans doute à l'encombrement stérique du noyau benzénique situé en α du méthylène à substituer.

Dans ce cas la transposition allylique est totale, le spectre infrarouge du produit de substitution ne présente plus de double liaison bout de chaîne.

Bromo-1 phényl-3 propène-2 :

$C_6H_5—CH=CH—CH_2Br$

$Eb_{0,5}$: 70-72° C.

Cristallise au cours de la distillation. Par recristallisation dans le pentane donne un solide légèrement jaunâtre qui fond à 29° C.

BrT : 40,12 (théorique 40,61).

Rendement 50,6 %.

Ces constantes sont en bon accord avec celles données par Lora-Tamayo (66, 67).

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques de la double liaison interne :

1.650 cm^{-1}, 965 cm^{-1}

Diméthyl-2,3 butadiène-1,3

Durées de réaction : 12 heures avec la NBS.
17 heures avec la NBP.

Les rendements en produits de substitution sont très faibles : 23,10 % avec la NBS, 15,5 % avec la NBP. Cela tient à ce que la mobilité d'un hydrogène est plus faible dans un groupement méthyl que dans un méthylène.

(Bromo-méthyl)-2 méthyl-3 butadiène-1,3 :

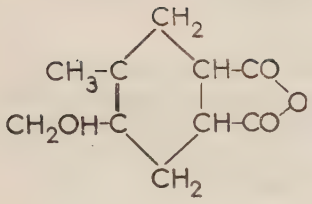
$CH_2=C(CH_2Br)—C(CH_3)=CH_2$

Eb_{11} : 43° C ; n_d^{20} : 1,5098 ; d_4^{20} : 1,287

R.M. calculée 36,739 ; trouvée 37,391 ; exaltation 0,65.

BrT : 49,51 (théorique 49,69).

Son spectre infrarouge (n° 12) présente les bandes d'absorption caractéristiques d'un système diénique conjugué bout de chaîne : 3.100 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1},
1.590 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.



La structure diénique peut être mise en évidence par la formation d'un adduct avec l'anhydride maléique. Après les traitements habituels et recristallisation dans l'eau, on obtient l'anhydride méthyl-3 hydroxyméthyl-4 Δ-3 tétrahydrophtalique.

Fond à 203° C.

Poids moléculaire déterminé par acidimétrie : 195 (théorique 196).

Pentadiène-1,4

Le pentadiène-1,4 étant très volatil (Eb : 26,5° C), nous avons conduit la bromuration de ce carbure sous pression. 100 g de pentadiène-1,4 sont placés dans un autoclave avec 160 g de NBS, 10 g de peroxyde de benzoyle fraîchement préparé et 800 cm^3 de CCl_4. Un manomètre et un thermomètre permettent le contrôle de la pression et de la température. Pendant toute la durée de la réaction, la pression est maintenue à 5 kg/cm^2, ce qui correspond à une température de vapeur de 97-98° C. On chauffe pendant 5 heures, la réaction est terminée car un dosage du solide résiduel ne révèle plus la présence de brome actif. Après les traitements habituels, le bromo-1 pentadiène-2,4 est recueilli.

Bromo-1 pentadiène-2,4 :

$$CH_2Br—CH=CH—CH=CH_2$$

La transposition allylique est totale.

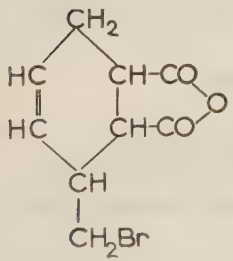
Eb_{18} : 42° C ; n_d^{20} : 1,5345 ; d_4^{20} : 1,3600

R.M. calculée 32,12 ; trouvée 33,62 ; exaltation 1,5.

BrT : 54,20 (théorique 54,42).

Rendement : 38,5 %.

Son spectre infrarouge (n° 13) présente les bandes d'absorption caractéristiques du système diénique conjugué bout de chaîne : 3.100 cm^{-1}, 1.630 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.



Structure diénique :

La structure diénique est mise en évidence par formation d'un adduct avec l'anhydride maléique. Par cristallisation du produit dans l'essence 40-60, on obtient l'anhydride (bromométhyl)-2 Δ-3 tétrahydrophtalique.

Poids moléculaire déterminé par acidimétrie : 243 (théorique 245).

BrT : 32,15 (théorique 32,65).

Les constantes du bromo-1 pentadiène-2,4 correspondent à celles du bromure préparé par estérification du pentadiène-1,4 ol-3 par PBr_3. En effet, l'action de PBr_3 sur des alcools secondaires de la forme R—CHOH—CH=CH_2 conduit aux bromures R—CH =CH—CH_2Br par transposition allylique totale (11,35).

Préparation du pentadiène-1,4 ol-3 :

Il est obtenu par condensation de l'acroléine ou du formiate d'éthyle sur le bromure de vinylmagnésium. Le magnésien du bromure de vinyle est conduit dans le tétrahydrofuranne suivant la méthode de Normant (70, 71).

Mode opératoire :

Dans un ballon de deux litres muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant terminé par un piège à chlorure de calcium, on place 48 g de magnésium en tournures que l'on recouvre de tétrahydrofuranne anhydre. On amorce la réaction en ajoutant 1 à 2 cm^3 de bromure d'éthyle et 2 cm^3 de bromure de vinyle, on chauffe légèrement, la réaction déclenchée, le ballon est plongé dans un bain de glace, et on ajoute le bromure de vinyle (242 g) dilué dans 2 fois son poids de tétrahydrofuranne. La condensation terminée, on chauffe une heure à reflux. La plus grande partie de tétrahydrofuranne est ensuite chassée sous vide, on ajoute alors un litre d'éther anhydre. L'agitation doit être maintenue tout au long de la réaction pour éviter la cristallisation du magnésien.

Le ballon est plongé dans une saumure à — 15° C et l'addition de l'acroléine est conduite très lentement. 106 g (95 % de la quantité théorique) dilués dans leur volume d'éther, sont ainsi additionnés en 4 heures.

La condensation terminée, on abandonne une nuit à température ambiante.

L'hydrolyse est effectuée par le mélange eau-HCl-$ClNH_4$. Après les traitements habituels, le pentadiène-1,4 ol-3 est distillé sous vide.

Eb_{38} : 47° C ; n_d^{20} : 1,4440 ; d_4^{20} : 0,860

R.M. calculée 25,881 : trouvée 25,944 ; exaltation 0,063.

Ces constantes sont en bon accord avec celles données par Normant (72).

Rendement : 45 % lorsqu'on utilise l'acroléine.

35 % lorsqu'on utilise le formiate d'éthyle.

Son spectre infrarouge (n° 14) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

alcool secondaire : 3.450 cm^{-1}.

double liaison bout de chaîne : 3.120 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 925 cm^{-1}.

Estérification du pentadiène-1,4 ol-3.

L'estérification du pentadiène-1,4 ol-3 par le tribromure de phosphore est conduite suivant la méthode de Rouve et Stoll (83).

Dans un ballon de 500 cm^3 muni d'un agitateur à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, plongé dans un mélange glace-sel, on place le PBr_3 (quantité théorique + 10 %).

Le pentadiène-1,4 ol-3 additionné de 10 % de pyridine pour fixer HBr lors de sa formation, est additionné lentement. Il se forme deux couches : la couche supérieure limpide et lacrymogène contient le bromure cherché, la couche inférieure est formée d'acide phosphoreux. On décante, on distille sous vide, le bromo-1 pentadiène-2,4 est obtenu avec un rendement de 49 %. La transposition allylique est totale, son spectre infrarouge est identique à celui préparé précédemment.

Deux méthodes expérimentales différentes, utilisant toutes deux la transposition allylique, nous ont conduit au bromo-1 pentadiène-2,4. Si le rendement est supérieur lorsque l'on passe par l'intermédiaire du pentadiène-1,4 ol-3, il n'en est pas moins vrai que l'halogénation du pentadiène-1,4 par la NBS demeure la plus intéressante, car elle conduit outre le bromure attendu, à un produit d'addition comme nous le verrons plus loin.

Hexatriène-1,2,5

L'action de la NBS sur ce carbure peut conduire théoriquement à un mélange de plusieurs bromures.

Par substitution radicalaire, il se forme théoriquement le bromo-4 hexatriène-1,2,5.

$$\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{C}=\underset{3}{CH}-\underset{4}{CHBr}-\underset{5}{CH}=\underset{6}{CH_2}$$

Or jamais un bromure secondaire allénique n'a été isolé, cela laisse penser que ces bromures sont instables et vont avoir tendance à se réarranger par migration du brome analogue à la

transposition allylique (95). Le départ du brome laisse une orbitale vide sur l'atome de carbone auquel le brome était lié (figure n° 1), ce qui entraîne la formation d'un ion de transition.

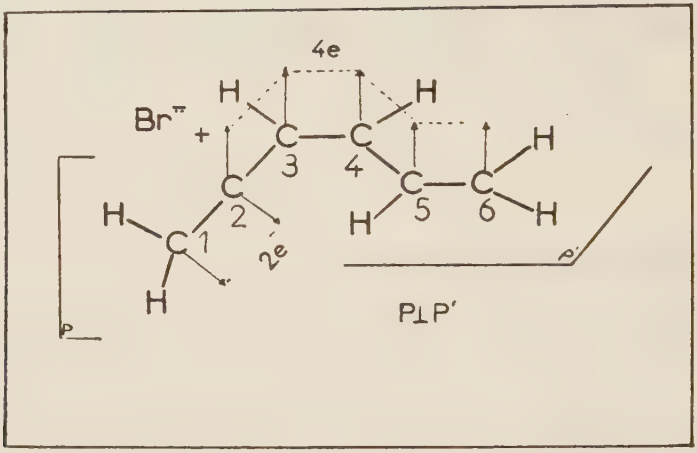
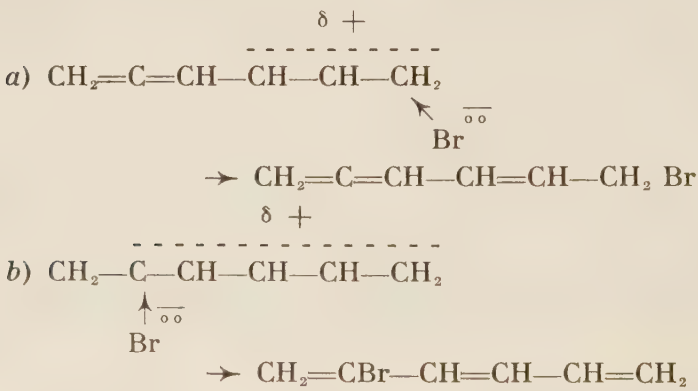


FIGURE 1

Il va y avoir répartition des charges π suivant deux modes différents représentés par les schémas ci-dessous :



Dans ce dernier cas la conjugaison fait intervenir 4 électrons π répartis sur 5 atomes de carbone, le doublet des carbones *1* et *2* n'intervenant pas dans la conjugaison, puisque situé dans un plan perpendiculaire aux deux autres doublets π. La fixation de l'ion $\overline{Br}$ sur le carbone sp de l'enchaînement allénique conduit alors à la formation d'un bromure triénique.

Il est logique de penser que le second cas sera le plus probable car le bromure est le plus conjugué. Effectivement, la spectrographie infrarouge (spectre n° 15) montre qu'il se forme très peu d'isomère allénique (environ 10 %).

Bromo-2 hexatriène-1,3,5 :

$CH_2{=}CBr{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$

Eb_8 : 33° C ; n_d^{20} : 1,5382 ; d_4^{20} : 1,331

R.M. calculée 36,272 ; trouvée 37,379 ; exaltation 1,107.

BrT : 49,85 (théorique 50,31).

Son spectre infrarouge (n° 15) présente les bandes d'absorption caractéristiques du système diénique bout de chaîne :

3.080 cm^{-1}, 1.620 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}, 920 cm^{-1}

A côté de ces bandes nous trouvons un petit épaulement à 1.940 cm^{-1} et 840 cm^{-1} correspondant au bromure allénique $CH_2{=}C{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$, ainsi qu'une petite bande à 3.320 cm^{-1} due à une transposition rétropropargylique du bromure allénique. Ces deux bromures représentent 5 à 10 % du produit brut de substitution.

Saponification et couple zinc-cuivre :

Ces deux traitements sont pratiquement sans action ; on peut donc conclure à la nature vinylique du brome.

Méthyl-3 pentadiène-1,2

L'action de la NBS sur ce carbure ne conduit à aucun produit de substitution. Bertrand (7) avait signalé ce résultat, aucune substitution n'ayant lieu lorsqu'il traitait l'hexadiène-1,2 par la NBS.

Hexadiène-1,2 yne 5

Les résultats de l'halogénation de ce carbure sont en tous points semblables à ceux de l'hexatriène-1,2,5 (page 51). Nous obtenons un seul monobromure : le bromo-2 hexadiène-1,3 yne-5 qui résulte de l'attaque du carbone sp de l'enchaînement allénique par l'ion $\overline{Br}^{oo}$ (figure n° 2).

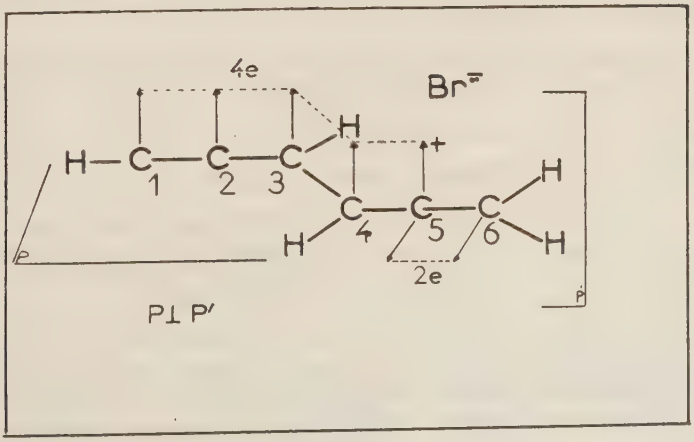


Figure 2

Bromo-2 hexadiène-1,3 yne-5 :

$$CH_2{=}CBr{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

Eb_{10} : 40° C ; n_d^{20} : 1,5498 ; d_4^{20} : 1,400

R.M. calculée 34,732 ; trouvée 35,717 ; exaltation 0,985.

BrT : 50,35 (théorique 50,95).

Rendement : 15,6 %. Le rendement très faible est dû à une polymérisation importante de ce bromure au cours de sa distillation.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.100 cm^{-1}.

système diénique bout de chaîne : 3.090 cm^{-1}, 1.620 cm^{-1}, 1.600 cm^{-1}, 1.585 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

Nonadiène-1,8 yne-4

La structure même du carbure laisse prévoir deux possibilités de substitution : sur les méthylènes situés de part et d'autre de la triple liaison. Néanmoins le plus activé est certainement celui situé à la fois en α de la double et de la triple liaison. C'est effectivement sur celui-ci, et sur lui seul qu'aura lieu la substitution conduisant par transposition allylique à un ényne conjugué bisubstitué :

$$BrCH_2{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

La réaction est rapide : durée 3 heures.

Bromo-1 nonadiène-2,8 yne-4 :

Eb_7 : 88-89° C ; n_d^{20} : 1,5280 ; d_4^{20} : 1,2560

R.M. calculée 48,59 ; trouvée 48,80 ; exaltation 0,21

Rendement : 43,9 %.

Son spectre infrarouge (n° 16) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique bisubstituée : 2.220 cm^{-1}.

double liaison conjuguée avec la triple liaison : 1.610 cm^{-1}, 1.600 cm^{-1}.

double liaison bout de chaîne : 3.100 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.

Il est à remarquer que la bande à 2.220 cm^{-1} correspondant à une triple liaison bisubstituée n'apparaît pas sur le spectre infrarouge du carbure (spectre n° 6). Elle n'apparaît bien souvent qu'en cas de conjugaison, ce qui explique son absence dans le cas du carbure.

Pentène-1 yne-4

Le méthylène situé en α de la triple liaison est très activé, la substitution devrait être très facile ; néanmoins la réaction demande 17 heures, et le rendement par rapport à la NBS n'est que de 28,1 %. A cela deux raisons :

— La température d'ébullition de l'allylacétylène : 40° C, ne nous permet qu'un chauffage modéré (entre 40 et 50° C), diminuant considérablement la vitesse de réaction. L'appareillage utilisé doit être légèrement modifié. Le réfrigérant à circulation d'eau qui assure le reflux est remplacé par un réfrigérant à carboglace, évitant ainsi toutes pertes par le réfrigérant.

— Par substitution de l'hydrogène du méthylène par l'atome de brome, il se forme un bromure instable :

$$\underset{1}{CH}\equiv\underset{2}{C}-\underset{3}{CHBr}-\underset{4}{CH}=\underset{5}{CH_2}$$

qui aura tendance à se réarranger.

Le départ de brome sous forme d'ion bromonium $\overline{Br}^{\circ\circ}$ laisse une orbitale vide, donnant naissance à un ion de transition. L'ion $\overline{Br}^{\circ\circ}$ a deux possibilités d'attaque : les atomes de carbone *1* et *5* ; l'attaque en *3* conduirait au bromure de départ.

Par attaque en *1* on doit avoir le bromo-1 pentatriène-1,2,4, nous avons fait le spectre infrarouge immédiatement après réaction, en solution dans le CCl_4. Aucune des bandes caractéristiques de l'enchaînement allénique (1.940 cm^{-1}, 840 cm^{-1}) n'apparaît. Deux hypothèses sont alors possibles : ou cette attaque en position *1* par l'ion bromonium ne se fait pas ou sa formation a effectivement lieu, mais il se polymérise par suite de la conjugaison importante qui existe dans une telle molécule (le doublet libre du brome entrant en conjugaison avec le système π de l'enchaînement allénique et de la double liaison bout de chaîne). Par attaque en *5*, nous obtenons le bromo-1 pentène-2 yne-4, $CH_2Br-CH=CH-C\equiv CH$; ce bromure également conjugué va avoir tendance à se polymériser.

Après un chauffage à 50° C pendant 17 heures, des deux bromures pouvant se former, un seul a été identifié : le bromo-1 pentène-2 yne-4 avec cependant un rendement assez faible ; la présence d'une masse caoutchouteuse, en fin de réaction, confirme très bien la tendance à la polymérisation du bromure acétylénique, et, s'il s'est formé du bromo-1 pentatriène-1,2,4. D'ailleurs, d'une manière générale, il semble que les composés énynes conjugués soient moins facilement polymérisables que les composés diéniques conjugués et surtout que les composés vinylalléniques conjugués.

Bromo-1 pentène-2 yne-4 :

$$CH_2Br—CH=CH—C\equiv CH$$

Ce bromure contient environ 20 % de bromo-3 pentène-1 yne-4 non transposé :

$$CH_2=CH—CHBr—C\equiv CH$$

Eb_{15} : 40-42° C ; n_d^{20} : 1,5398 ; d_4^{20} : 1,440.

R.M. calculée 30,586 ; trouvée 31,576 ; exaltation 0,99.
BrT : 56,01 (théorique 55,2).

Son spectre infrarouge (n° 17) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.300 cm^{-1}, 2.110 cm^{-1}.

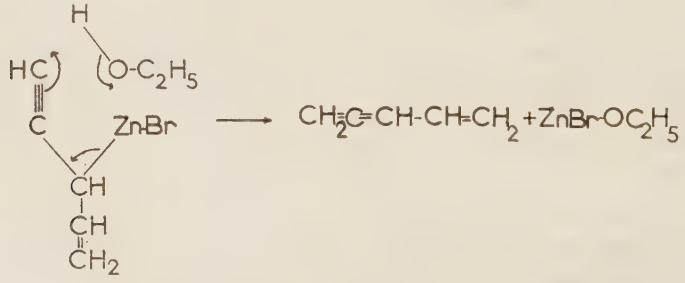
double liaison interne conjuguée avec la triple liaison : 1.600 cm^{-1}, 1.590 cm^{-1}.

Nous avons également des bandes à 3.100 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 920 cm^{-1} dues à la double liaison bout de chaîne du bromure non transposé : $CH_2=CH—CHBr—C\equiv CH$.

Couple zinc-cuivre :

Pour identifier le bromo-3 pentène-1 yne-4, nous avons effectué une déshalogénation au couple zinc-cuivre des bromures de substitution. La littérature signale la réduction des bromures α acétyléniques qui conduisent aux carbures alléniques, isomères des carbures acétyléniques attendus.

L'isomérisation acétylénique-allène peut s'expliquer par un transfert électronique circulaire suivant le schéma :



Le bromo-1 pentène-2 yne-4 est également déshalogéné par le couple zinc-cuivre, suivant un mécanisme semblable à celui envisagé plus haut, on obtient vraisemblablement le pentène-2 yne-4. Nous ne nous sommes pas attachés à déterminer la structure des carbures acétyléniques formés. Seul nous intéressait le pentatriène-1,2,4.

Partie expérimentale.

On utilise la méthode de Sheehan (47).

Dans un ballon à 3 tubulures muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur et d'une colonne à distiller Vigreux suivie d'un réfrigérant descendant, on introduit le couple zinc-cuivre en suspension dans l'alcool absolu et on chauffe jusqu'à ébullition de l'alcool. Le bromure est alors ajouté lentement. Il distille l'azéotrope carbure-alcool. Cet azéotrope lavé à l'eau laisse surnager le mélange de carbures.

Ce mélange est traité par un excès de nitrate d'argent alcoolique pour éliminer les carbures acétyléniques. La fraction non précipitée est lavée à l'eau, séchée sur Cl_2Ca et distillée. On obtient le vinylallène $CH_2{=}C{=}CH{-}CH{=}CH_2$, dont les constantes sont en bon accord avec celles données par Bertrand (7).

Eb_{760} : 47,5° C ; n_d^{20} : 1,4680 ; d_4^{20} : 0,7128

R.M. calculée 23,89 ; trouvée 25,73 ; exaltation 1,6.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

groupement allénique terminal : 1.940 cm^{-1}, 840 cm^{-1}.

double liaison bout de chaîne conjuguée :

3.100 cm^{-1}, 1.630 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}, 900 cm^{-1}.

Hexène-1 yne-5

Ce carbure présente deux méthylènes activés, l'un en α d'une triple liaison, l'autre en α d'une double liaison. Cet exemple va nous permettre de rendre compte expérimentalement de la plus grande réactivité d'un méthylène situé en α d'une triple liaison. Effectivement la substitution se fait presque totalement en α de la triple liaison. Ce résultat est conforme à l'étude théorique entreprise au chapitre III.

Le produit brut de substitution est constitué par environ 95 % de bromo-4 hexène-1 yne-5 :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHBr{-}C{\equiv}CH$$

et 5 % seulement de bromo-1 hexène-2 yne-5 :

$$CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

obtenu par transposition allylique du bromo-3 hexène-1 yne-5 :

$$CH_2{=}CH{-}CHBr{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

Pour nous permettre de vérifier la place exacte du brome, nous avons traité le produit de substitution supposé être le bromo-4 hexène-1 yne-5 au couple zinc-cuivre. Ce bromure α acétylénique conduit à l'hexatriène-1,2,5, ce qui confirme la substitution en α de la triple liaison.

Bromo-4 hexène-1 yne-5 :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHBr{-}C{\equiv}CH$$

Eb_{15} : 54° C ; n_d^{20} : 1,5052 ; d_4^{20} : 1,332.

R.M. calculée 35,204 ; trouvée 35,41 ; exaltation 0,21.

BrT : 50,05 (théorique 50,31).

Son spectre infrarouge (n° 18) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

double liaison bout de chaîne : 3.100 cm^{-1}, 1.840 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

l'épaulement à 1.670 cm^{-1} est dû à la double liaison interne du bromo-1 hexène-2 yne-5.

Rendement : 26,9 %.

Couple zinc-cuivre :

Permet de déterminer la position du brome en α de la triple liaison. La déshalogénation conduit à l'hexatriène-1,2,5,

$$CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

par transfert électronique circulaire (identique à celui vu page 57).

Le mode opératoire est le même que celui décrit page 57. L'hexatriène-1,2,5 obtenu est souillé de son isomère acétylénique $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, que nous avons éliminé au nitrate d'argent alcoolique.

Eb_{760} : 73° C ; n_d^{20} : 1,4480 ; d_4^{20} : 0,745.

R.M. calculée 28,50 ; trouvée 28,74 ; exaltation 0,24.

Son spectre infrarouge (n° 5) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

groupement allénique terminal : 1.940 cm^{-1}, 845 cm^{-1}.

double liaison bout de chaîne : 3.120 cm^{-1}, 1.650 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.

Hexadiyne-1,5

Nous n'avons pas pu isoler de monobromure. La substitution porte sur les deux méthylènes à la fois. Les résultats sont tout à fait différents de ceux trouvés pour l'hexadiène-1,5 où la substitution ne porte que sur un seul méthylène, ce qui montre une fois encore qu'un méthylène situé en α d'une triple liaison est très réactif. Aucune transposition n'a lieu, les atomes de brome sont portés par deux carbones voisins.

Pour vérifier ce résultat nous avons traité le dibromo-3,4 hexadiyne-1,5 au zinc dans l'éthanol. La déshalogénation nous a conduit à l'hexène-3 diyne-1,5 par transfert électronique à 4 centres :

$$CH{\equiv}C{-}CHBr{-}CHBr{-}C{\equiv}CH + Zn \xrightarrow{\text{éthanol}}$$

$$CH{\equiv}C{-}\underset{\underset{\ddot{Br}:}{|}}{CH}{-\!-\!-}\underset{\underset{Zn-Br}{|}}{CH}{-}C{\equiv}CH$$

$$\rightarrow CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH + ZnBr_2$$

Dibromo-3,4 hexadiyne-1,5 :

$$CH{\equiv}C{-}CHBr{-}CHBr{-}C{\equiv}CH$$

Eb_4 : 54° C ; n_d^{20} : 1,5450 ; d_4^{20} : 1,785.

R.M. calculée 41,434 ; trouvée 41,79 ; exaltation 0,35.

BrT 67,22 (théorique 67,796).

Rendement 21,1 %.

Son spectre infrarouge (n° 19) présente les bandes d'absorption caractéristiques de la fonction acétylénique vraie : 3.300 cm^{-1}, 2.110 cm^{-1}.

Action du zinc dans l'éthanol :

Dans un ballon de 500 cm^3 muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome, d'une colonne à distiller Vigreux suivie d'un réfrigérant descendant, on introduit le zinc (0,3 at-g) préalablement passé au tamis de 120, et 100 cm^3 d'alcool éthylique absolu. On chauffe jusqu'à ébullition de l'alcool et on ajoute lentement le dibromure. Il distille l'azéotrope carbure-alcool. On lave à l'eau pour éliminer l'alcool, on sèche sur CO_3K_2. Par distillation on obtient l'hexène-3 diyne-1,5 : $CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}CH$.

Eb_{760} : 80-82° C ; n_d^{20} : 1,4438 ; d_4^{20} : 0,757.

R.M. calculée 25,437 ; trouvée 26,655 ; exaltation 1,22.

Son spectre infrarouge (n° 20) présente les bandes d'absorption caractéristiques de la fonction acétylénique vraie : 3.310 cm^{-1}, 2.110 cm^{-1}.

On est frappé par la faiblesse des bandes éthyléniques à 1.635 cm^{-1} et 1.610 cm^{-1}. Nous retrouvons une anomalie semblable dans le spectre infrarouge du méthyl-3 pentène-3 yne-1 (95).

De cette étude d'halogénation en position allylique de carbures diversement insaturés, un certain nombre de constatations se dégagent :

— Si l'on se réfère au tableau 1 (page 62), on s'aperçoit que la NBS a un pouvoir d'halogénation allylique légèrement plus élevé que celui de la NBP.

1) Les rendements en produits de substitution sont en effet supérieurs de 6 à 7 %.

2) Les durées de réaction sont plus courtes.

— Si l'on considère d'autre part les bilans de brome et de succinimide (tableau 2, page 63), le déséquilibre notable qui se manifeste montre bien qu'il se fait des réactions de substitution et d'addition. En effet :

1) La différence entre le brome total fixé et le brome substitué est de 44 % pour l'allylbenzène qui est le carbure donnant le meilleur rendement en produit substitué, alors que cette différence est en moyenne de 67 % pour la plupart des carbures acétyléniques et alléniques.

Pour le méthyl-3 pentadiène-1,2, bien que 95 % de brome aient été fixés, aucun produit de substitution n'est isolé.

2) La quantité de succinimide récupérée après réaction est inférieure à celle qui a été apportée par la NBS mise en jeu. Cette différence est inversement proportionnelle à la quantité de produit substitué formé.

Ces deux remarques justifient la présence de composés d'addition.

Il semblerait que dans le cas des carbures acétyléniques et alléniques, l'effet ionique l'emporte sur l'effet radicalaire, et que les rendements en produits d'addition de la NBS sur le carbure (que nous appellerons C_1) soient très importants, surtout pour l'hexadiyne-1,5 et le méthyl-3 pentadiène-1,2.

Si l'on compare les réactivités d'une triple liaison, d'une double liaison et d'un enchaînement allénique vis-à-vis d'un méthylène en α, on a montré que la triple liaison était plus réactive qu'une double liaison :

— L'action de la NBS sur l'hexène-1 yne-5 : $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ donne 95 % de bromo-4 hexène-1 yne-5 $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHBr{-}C{\equiv}CH$, et 5 % seulement de bromo-1 hexène-2 yne-5 $CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$.

— Dans l'hexadiyne-1,5 : $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$, les deux méthylènes subissent la substitution pour donner le dibromo-3,4 hexadiyne-1,5.

La réactivité de l'enchaînement allénique vis-à-vis de la substitution est très difficile à déterminer expérimentalement, car comme nous le montrerons au chapitre III, ce groupement présente également une réactivité ionique très importante qui masque l'effet de substitution.

— Si l'on se réfère au méthyl-3 pentadiène-1,2 : $CH_2=C=C(CH_3)—C_2H_5$, en α de l'enchaînement allénique se trouvent à la fois un méthylène et un méthyl ; la réactivité de chacun d'eux se trouve considérablement diminuée, et la substitution sera très difficile. L'addition sera quasi totale.

— Pour se faire une idée plus juste, considérons les résultats de l'halogénation du pentadiène-1,4 $CH_2=CH—CH_2—CH=CH_2$, et de l'hexatriène-1,2,5 : $CH_2=C=CH—CH_2—CH=CH_2$ (tableau 2, page 63). L'analyse de ces résultats semblerait indiquer que l'enchaînement allénique ait un pouvoir d'activation équivalent à celui d'une double liaison ; ces résultats peuvent sembler contradictoires. Seul le calcul permettra de nous faire une idée exacte.

TABLEAU 1

ETUDE COMPARATIVE DE L'HALOGÉNATION PAR LES N BROMO IMIDES
RÉSULTATS DE LA SUBSTITUTION

	AGENT D'HALOGENATION UTILISE					
	N bromo succinimide			N bromo phtalimide		
Brome actif dans l'échantillon (en mole)	0,784			0,776		
	Carbures traités			Carbures traités		
	Biallyle	Allylbenzène	Diméthyl-2,3 Butadiène-1,3	Biallyle	Allylbenzène	Diméthyl-2,3 Butadiène-1,3
Durée de réaction en heure — avec U.V.	5 1/2	15	14	8	20	17
Durée de réaction en heure — sans U.V.	6 1/2	18	15	10 1/2	22	17
Bilan de l'imide (en mole) — introduite	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Bilan de l'imide (en mole) — restante après réaction ...	0,61	0,74	0,51	0,60	0,70	0,53
Brome total fixé (%) (substitué et additionné)	95,2	96	94,9	94,5	95,2	93,9
Nombre de mole de composés de substitution	0,394	0,405	0,185	0,3315	0,345	0,124
Rendement en produits substitué par rapport au brome actif (%)	50,3	51,7	23,6	42,7	44,5	16,0
Rendement en produits substitué par rapport à la N bromo imide (%)	49,3	50,6	23,10	41,4	43,1	15,5

TABLEAU 2

ACTION DE LA N BROMO SUCCINIMIDE SUR LES CARBURES : SUBSTITUTION

Agent d'halogénation	N bromo succinimide										
Brome actif dans l'échantillon (en mole)	0,784										
	Carbures traités										
	Biallyle	Diméthyl-2,3 butadiène-1,3	Allylbenzène	Pentadiène-1,4	Allylallène	Propargylallène	Méthyl-3 Pentadiène-1,2	Nonadiène-1,8 yne-4	Allylacétylène	Hexène-1 yne-5	Bipropargyle
Durée de réaction en heure	5 1/2	14	15	5	5	4 1/2	16	3	17	2	1 1/2
Bilan de la succinimide introduite	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Bilan de la succinimide restante après réaction	0,61	0,51	0,74	0,60	0,52	0,320	0,23	0,545	0,385	0,29	0,252
Produits de substitution en mole	0,394	0,185	0,405	0,308	0,157	0,125	0	0,351	0,225	0,215	0,169
Brome total fixé (%), substitué et additionné	95,2	94,9	96	94,7	96	95,8	95,3	96	97	95,1	96,4
Rendement par rapport au brome actif en produits substitué (%) ...	50,3	23,6	51,7	39,3	20	15,94	0	44,8	28,7	27,4	21,6
Rendement en produits substitué par rapport à N.B.S. (%)	49,3	23,1	50,6	38,5	19,6	15,6	0	43,9	28,1	26,9	21,1

II. - PRODUITS D'ADDITION

Comme nous l'avons déjà indiqué, ils sont de deux sortes :

— Des dibromures dus à l'addition de brome sur la double liaison par suite de l'ionisation de la N bromoimide sous l'influence de sels (BrK coprécipité lors de la cristallisation), de traces d'eau ou de base. Les rendements par rapport à la N bromoimide sont de l'ordre de 5 %.

— Des composés d'addition, que nous appelons C_1, résultant de l'addition d'une molécule de N bromoimide sur une molécule de carbure. Les rendements en produits bruts variables suivant le carbure traité sont supérieurs à 25 %, ce qui est confirmé par l'étude du tableau 1, page 62, qui indique très nettement le défaut de succinimide récupéré ainsi que la différence entre le brome total fixé (95 %) et le brome substitué en position allylique (51,6 %) pour l'allylbenzène qui donne le rendement le plus élevé en produit de substitution.

La différence qui existe entre les rendements en produits d'addition identifiés C_1 et les rendements en produits bruts est une preuve de l'existence de plusieurs formes d'addition comme l'avait remarqué TRAYNARD au cours de ses travaux sur le cyclohexène. Nous n'avons pu identifier qu'une seule forme, celle qui, par saponification à la potasse alcoolique, conduit à l'amino-alcool correspondant.

La forme C_1, qui semble prédominante lorsque le carbure traité ne présente que des doubles liaisons bout de chaîne, est beaucoup moins importante lorsqu'il se trouve dans la chaîne hydrocarbonée des liaisons acétyléniques ou un enchaînement allénique.

Pour l'identification de nos produits d'addition C_1, outre les moyens d'identification classiques, nous avons eu recours à une saponification alcoolique conduisant à des amino-alcools. L'étude en sera faite au chapitre IV.

1° Dibromures

On constate :

— que l'addition de brome ne se fait pas sur les triples liaisons, aucun dibromure n'a été isolé par action de la NBS sur l'hexadiyne-1,5. Ceci peut s'expliquer par un empêchement stérique ; les deux atomes de brome, s'ils se fixaient, gêneraient considérablement les électrons π de la double liaison restante.

— lorsque le carbure traité présente dans sa molécule un enchaînement allénique, ainsi qu'une double ou une triple liaison, c'est le cas de l'hexatriène-1,2,5 et de l'hexadiène-1,2 yne-5,

l'addition de brome se fait essentiellement sur l'enchaînement allénique, et plus précisément sur la double liaison interne de celui-ci, conformément au diagramme de charge établi chapitre III.

$$R—CH=C=CH_2 + Br_2 \rightarrow R—CHBr—CBr=CH_2$$

— le nonadiène-1,8 yne-4 présente deux doubles liaisons bout de chaîne sur lesquelles peut se faire l'addition de brome. Aucun moyen expérimental simple ne permettant de résoudre le problème, nous avons considéré le point de vue théorique.

L'addition se fera sur la double liaison la plus éloignée de la fonction acétylénique, car elle est la plus dégagée :

1 *2*

$$CH_2=CH—CH_2—C\equiv C—CH_2—CH_2—CHBr—CH_2Br$$

En supposant que l'addition se fasse en *1,2*, la construction du modèle moléculaire montre que l'atome de brome en 2 vient gêner le doublet π' de la triple liaison. Néanmoins, ce dibromure peut se former.

— l'addition sur le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 se fait conformément au diagramme de charge établi au chapitre III, c'est-à-dire addition en 1,4 :

$$CH_2Br—C(CH_3)=C(CH_3)—CH_2Br$$

Le spectre infrarouge (n° 23) montre la présence d'une double liaison bout de chaîne due à un peu d'addition en *1,2 :*

$$CH_2Br—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}(CH_3)—C(CH_3)=CH_2$$

Les résultats expérimentaux relatifs à ces dibromures se trouvent résumés dans les tableaux suivants (3 et 4).

TABLEAU 3

DIBROMURES	Rendement par rapport à N.B.S. (%)	Eb	n_d^{20}	d_4^{20}	Réfraction moléculaire			Br calc. %	BrT %	Spectres
					R.M. calc.	R.M. exp.	Exaltation			
CH_2—CHBr—CH_2Br CH_2=CH—CH_2—	5,2	Eb_3 : 58° C	1,5189	1,6201	45,071	45,33	0,26	66,1	65,6	21
CH_2=CH—CH_2—CHBr—CH_2Br	4 4	Eb_6 : 57° C	1,5005	1,652	40,353	40,575	0,222	70,17	69,7	
C_6H_5—CH_2—CHBr—CH_2Br	4,5	$Eb_{0,4}$: 88-89° C	1,5871	1,6675	55,691	56,03	0,34	57,55	57,01	22
CH_2Br—C(CH_3)=C(CH_3)—CH_2Br	6,2	Eb_6 : 71° C	1,5398	1,712	43,971	44,329	0,358	66,11	65,80	23
CH≡C—CH_2—CHBr—CH_2Br	6,1	Eb_3 : 52° C	1,5365	1,790	38,82	39,39	0,57	70,79	69,83	24
CH≡C—CH_2—CH_2—CHBr—CH_2Br	5,2	Eb_3 : 50° C	1,5362	1,7072	43,44	43,847	0,407	66,66	66,2	25
CH_2=CH—CH_2—C≡C—CH_2—CH_2 —CHBr—CH_2Br	4,0	$Eb_{0,5}$: 82-83° C	1,5331	1,525	56,823	56,989	0,17	57,14	56,8	26
CH_2=CBr—CHBr—CH_2—CH=CH_2	6,3	$Eb_{2,5}$: 59-60° C	1,5442	1,687	44,504	44,91	0,41	66,66	66,40	27
CH≡C—CH_2—CHBr—CBr=CH_2	7,4	$Eb_{1,5}$: 59° C	1,5583	1,790	42,969	42,893	0,08	67,22	66,75	28

TABLEAU 4

Dibromures	Bandes d'absorption caractéristiques	Spectres
	ETHYLENIQUES	
$CH_2=CH-CH_2$ $-CH_2-CHBr-CH_2Br$	Bout de chaine : 3110 cm^{-1}, 1650 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.	21
$CH_2=CH-CH_2$ $-CHBr-CH_2Br$	Bout de chaine : 3110 cm^{-1}, 1645 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.	
$CH_2Br-C(CH_3)$ $=C(CH_3)-CH_2Br$	Double liaison interne : 1650 cm^{-1} et un peu de bout de chaîne (3100 cm^{-1}, 1630 cm^{-1}, 910 cm^{-1}) dû à l'addition.	23
$CH_2=CBr-CHBr$ $-CH_2-CH=CH_2$	3090 cm^{-1}, un doublet à 1640 cm^{-1}, 1620 cm^{-1}, 920 cm^{-1} (bout de chaîne). Nous avons un peu d'allénique (1940 cm^{-1}, 850 cm^{-1}).	27
	ACETYLENIQUES VRAIS	
$CH\equiv C-CH_2$ $-CHBr-CH_2Br$	3320 cm^{-1}, 2120 cm^{-1}.	24
$CH\equiv C-CH_2-CH_2$ $-CHBr-CH_2Br$	3320 cm^{-1}, 2120 cm^{-1}.	25

	ACETYLENIQUES VRAIS	ETHYLENIQUES	
$CH\equiv C-CH_2$ $-CHBr-CBr=CH_2$	3320 cm^{-1}, 2120 cm^{-1}	Bout de chaine : 3100 cm^{-1}, 1635 cm^{-1} 910 cm^{-1}.	28

	ACETYLENIQUE BISUBSTITUE	ETHYLENIQUES	
$CH_2=CH-CH_2-C\equiv C-CH_2$ $-CH_2-CHBr-CH_2Br$	2225 cm^{-1} (faible car n'est pas conjuguée)	Bout de chaine : 3100 cm^{-1}, 1640 cm^{-1} 920 cm^{-1}.	26

Mis à part les moyens d'identification que nous venons de voir, nous avons traité les dibromures par le zinc dans l'alcool éthylique ou l'alcool butylique normal, suivant la position des atomes de brome dans la chaîne hydrocarbonée. Il y a enlèvement des 2 atomes de brome et apparition d'une double liaison. Le

mécanisme de réaction peut être interprété par transfert électronique à 4 centres comme nous l'avons déjà vu page 59. Il se forme ainsi le carbure de départ.

— Pour les dibromures non vinyliques, l'action du zinc dans l'éthanol est suffisante. Il n'en est pas de même lorsque l'un des atomes de brome est de nature vinylique, c'est le cas du dibromo-2,3 hexène-1 yne-5 :

$$CH_2{=}CBr{-}CHBr{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

et du dibromo-2,3 hexadiène-1,5 :

$$CH_2{=}CBr{-}CHBr{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$$

La température d'ébullition de l'alcool éthylique limite la température de réaction à 80° C, et les rendements en carbure sont médiocres. Nous avons alors remplacé l'alcool éthylique par l'alcool butylique normal. A 117° C la déshalogénation se fait alors avec un bon rendement.

Mode opératoire

C'est celui décrit page 59. L'action du zinc sur le dibromure dans l'alcool à l'ébullition est immédiate, il distille l'azéotrope carbure-alcool que l'on lave à l'eau. Le carbure est séché sur CO_3K_2 et est obtenu pur par distillation.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant (tableau 5).

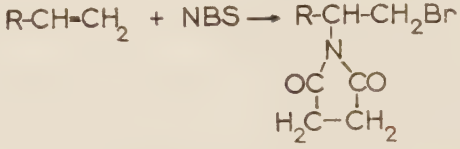
TABLEAU 5

Bromures traités	Carbures obtenus	Rdt %	Eb_{760}	n_d^{20}	d_4^{20}	Réfraction moléculaire		Spectres
						R.M. calc.	R.M. exp.	
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	80	59° C	1,4040	0,688	28,97	29,148	1
$CH_2=CH-CH_2-CHBr-CH_2Br$	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	65	26,5° C	1,3886	0,659	24,356	24,367	4
$C_6H_5-CH_2-CHBr-CH_2Br$	$C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$	75	154° C	1,5118	0,889	39,694	39,820	3
$CH\equiv C-CH_2-CHBr-CH_2Br$	$CH\equiv C-CH_2-CH=CH_2$	75	41° C	1,4150	0,724	22,82	22,817	8
$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$	$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	70	71° C	1,4182	0,736	27,44	27,39	9
$CH_2=CBr-CHBr-CH_2-CH=CH_2$	$CH_2=C=CH-CH_2-CH=CH_2$	35	73,5° C	1,4480	0,745	28,50	28,74	5
$CH\equiv C-CH_2-CHBr-CBr=CH_2$	$CH\equiv C-CH_2-CH=C=CH_2$	30	89° C	1,4703	0,799	26,972	27,272	7
$CH_2Br-CHBr-CH_2-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$	60	56° C sous 20	1,4615	0,805	40,82	40,89	6

2° **Produits d'additon C_1 :** $R—\underset{\displaystyle N}{CH}—CH_2Br$

D'une manière générale l'addition dépend de la réactivité de l'insaturation lorsqu'il n'y a pas d'empêchements stériques.

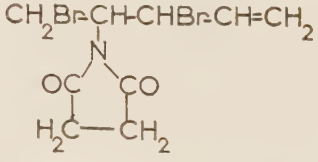
— Pour l'hexadiène-1,5, l'allylbenzène, le diméthyl-2,3 butadiène-1,3, l'addition se fait normalement sur une double liaison bout de chaîne :



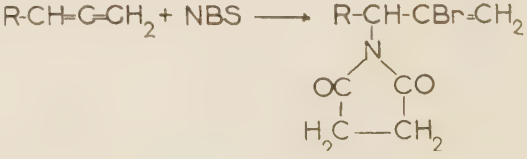
— L'addition sur le pentadiène-1,4 est un peu différente, elle ne se fait pas sur le carbure mais sur le bromure de substitution :

$$\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{CH}—\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH}—\underset{5}{CH_2Br}$$

en effet le dosage de brome, d'azote et la détermination du poids moléculaire par saponification indique que le produit brut d'addition résulte de l'action d'une mole de NBS sur le bromo-1 pentadiène-2,4. Le spectre infrarouge indique la présence d'une double liaison bout de chaîne, ce qui limite l'addition en *3,4* ; la proximité de l'atome de brome du carbone *4* fait apparaître sur celui-ci une charge positive. Il se forme alors le succinimido-2 dibromo-1,3 pentène-4 :

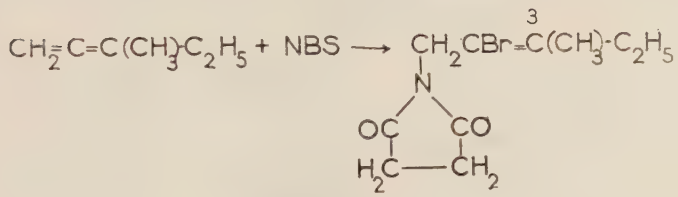


— L'addition de la NBS sur l'hexatriène-1,2,5 et l'hexadiène-1,2 yne-5 se fait sur la double liaison interne de l'enchaînement allénique :



le brome est bien vinylique car non saponifiable.

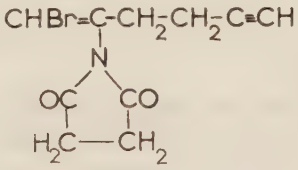
Cette addition devrait être semblable sur le méthyl-3 pentadiène-1,2, or il se trouve que pour ce carbure l'addition se fait préférentiellement sur la double liaison bout de chaîne de l'enchaînement allénique :



C'est l'encombrement stérique important du carbone 3 substitué déjà par un groupement méthyl et un groupement éthyl qui oriente l'addition d'une manière différente.

— Lorsque dans la chaîne hydrocarbonée se trouve en même temps une triple liaison et une double liaison bout de chaîne, c'est en particulier le cas de l'allylacétylène et de l'hexène-1 yne-5, l'addition se fait préférentiellement sur la double liaison.

L'addition peut se faire sur la triple liaison, ainsi dans le cas de l'hexadiyne-1,5, nous avons obtenu le bromo-1 succinimido-2 hexène-1 yne-5 :



mais les rendements en de tels produits sont médiocres, ce qui semble indiquer que, puisque les rendements en produits bruts d'addition sont très importants sur les triples liaisons (30 à 40 %), la fixation de la NBS sur celles-ci est différente de celle envisagée.

La séparation de ces produits s'est avérée délicate, étant donné leur poids moléculaire élevé ils ne peuvent être distillés sans risques de décomposition ; d'autre part, ils cristallisent difficilement. Nous avons résolu le problème, en utilisant une technique très employée : la sublimation sous vide. Nous avons pu atteindre des vides de l'ordre du 1/100 de millimètre de Hg, en intercalant entre la pompe à vide et l'appareil à sublimer 2 pièges à air liquide contenant du charbon actif préalablement dégazé.

L'appareil utilisé schématisé ci-contre est muni d'une circulation d'eau qui assure un refroidissement intérieur efficace favorisant le dépôt des produits solides.

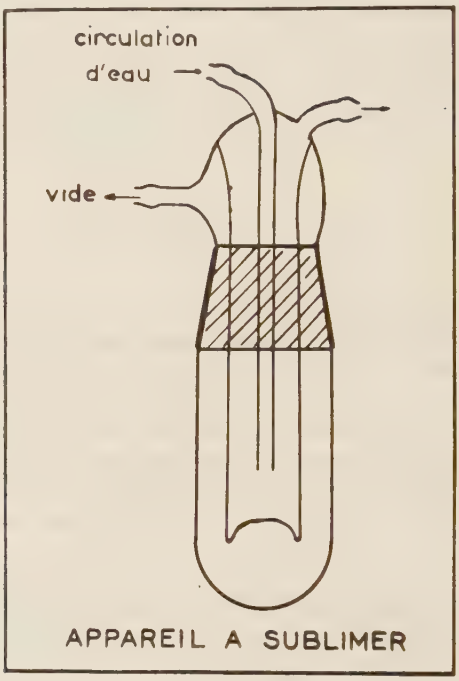


FIGURE 3

Le chauffage est assuré par un bain de polyéthylène glycol, évitant tout point chaud.

Les résultats obtenus sont satisfaisants, bien que la méthode présente un certain nombre d'inconvénients :

— On ne peut recueillir que très peu de produits à la fois, lorsque l'épaisseur du produit sublimé atteint quelques millimètres, celui-ci peut se détacher et retomber au fond de l'appareil ; si bien que l'on est amené à des arrêts fréquents qui provoquent des entrées d'air dans les pièges à charbon actif, celui-ci doit être chaque fois dégazé, pour permettre d'atteindre des vides très poussés.

— Malgré un chauffage très doux, on ne peut éviter les projections sur le produit déjà sublimé, ce qui oblige à recommencer.

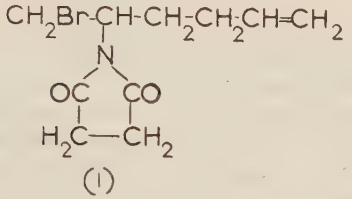
L'identification des produits obtenus a été faite à partir des moyens analytiques dont nous avons déjà donné les principes.

Nous ferons une interprétation d'ordre général des spectres infrarouges des produits d'addition, en prenant pour références les spectres de la NBS et de la NBP.

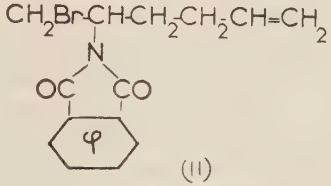
Résultats expérimentaux

Hexadiène-1,5 :

Ce carbure a été traité par la NBS et la NBP, les rendements en succinimido-2 bromo-1 hexène-5 et phtalimido-2 bromo-1 hexène-5 sont sensiblement les mêmes :



(I)



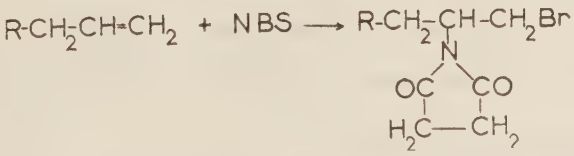
(II)

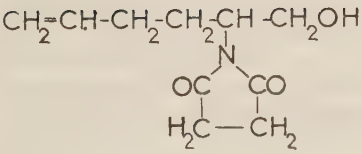
Les résultats expérimentaux relatifs à l'identification de ces produits sont résumés dans le tableau ci-après.

PMT : représente le poids moléculaire déterminé par saponification.

Composés	Azote %		Brome %		Poids moléculaire		Rdt %	F° C
	N_{calc}	NT	Br_{calc}	BrT	PM_{calc}	PMT		
I	5,38	5,20	30,77	30,0	260	253	21,6	105°
II	4,54	4,09	25,97	25,4	308	300	23,7	140°

La différence d'électronégativité entre le brome et l'azote étant très faible : respectivement 2,8 et 3, nous n'étions pas absolument certains de la charge positive attribuée au brome et de ce fait du mode de fixation proposé :





Pour nous en assurer, nous avons soumis à une oxydation permanganique en milieu neutre le succinimido-2 hexène-5 ol-1 obtenu par hydrolyse au nitrate d'argent du succinimido-2 bromo-1 hexène-5.

La double liaison et la fonction alcool primaire sont oxydées en fonction acide. La potasse formée au cours de l'oxydation par la décomposition du permanganate de potassium hydrolyse l'imide en amine avec précipitation du succinate de potassium, si bien que nous obtenons l'acide glutamique (43). Le brome est donc bien positif, et c'est l'azote qui porte la charge négative.

Mode opératoire :

10 g de succinimido-2 bromo-1 hexène-5 sont traités par une solution N/10 de nitrate d'argent dans l'éthanol à 50 %. On chauffe à reflux pendant une heure. Le bromure d'argent formé est éliminé par filtration, le filtrat est concentré sous vide, repris par 250 cm^3 d'acétone. On tiédit et on ajoute par petites fractions 12 g de permanganate de potassium en solution dans 2 litres d'acétone. A chaque addition on agite et on tiédit jusqu'à ce que la couleur violette disparaisse. A la fin de l'addition on chauffe pendant une heure au bain-marie et on laisse reposer 48 heures. On filtre ensuite. Filtrat et précipité sont traités séparément. Après concentration et refroidissement, la solution acétonique laisse apparaître des cristaux blancs auxquels on ajoute les produits extraits du gâteau de MnO_2 à l'eau bouillante. On concentre jusqu'à début de précipitation, et on acidifie légèrement à l'acide chlorhydrique. Nous avons alors en solution l'acide glutamique et son chlorhydrate, du chlorure de potassium, de l'acide succinique et du produit d'addition non oxydé. L'extraction de l'acide s'est avérée délicate ; par cristallisation fractionnée, nous avons pu obtenir quelques cristaux d'un acide dont les constantes sont celles de l'acide glutamique :

$$COOH—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—COOH$$

Se décompose à 220° C.

NT : 9,31 % (théorique : 9,52).

Son spectre infrarouge (n° 29) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

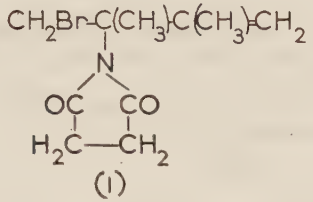
amino-acide .. 2.750 cm^{-1}, 2.630 cm^{-1}, 1.715 cm^{-1}, 1.310 cm^{-1}.

amine ..... 1.610 cm^{-1}.

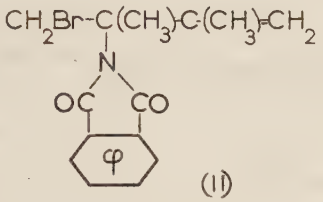
Diméthyl-2,3 butadiène-1,3 :

Bien que nous ayons très peu de produits de substitution, les rendements en produits d'addition ne dépassent pas 26 %. Une partie importante n'a pu être identifiée. Il est certain par ailleurs que l'encombrement du carbone substitué par un groupement méthyl s'oppose à la fixation de l'ion succinimydile ou phtalimydile très volumineux.

Nous avons obtenu respectivement par action de la NBS et de la NBP : le succinimido-2 bromo-1 diméthyl-2,3 butène-1 (I) et le phtalimido-2 bromo-1 diméthyl-2,3 butène-1 (II) :



(I)



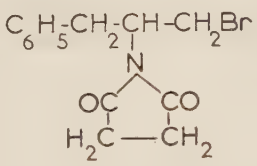
(II)

Les résultats expérimentaux se trouvent résumés dans le tableau ci-dessous.

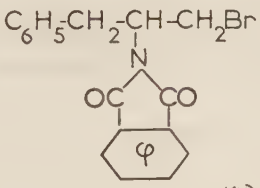
Composés	Azote %		Brome %		Poids moléculaire		Rdt %	F° C
	N_{calc}	NT	Br_{calc}	BrT	PM_{calc}	PMT		
I	5,38	5,01	30,77	30,41	260	251	25,0	107°
II	4,54	4,06	25,97	25,36	308	299	23,6	

Allylbenzène :

Dans ce cas une seule possibilité d'addition sur la double liaison bout de chaîne. L'action de la NBS et de la NBP sur ce carbure ont conduit respectivement au succinimido-2 bromo-1 phényl-3 propane (I) et phtalimido-2 bromo-1 phényl-3 propane (II) :



(I)



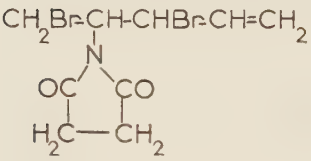
(II)

Les résultats expérimentaux se trouvent résumés dans le tableau ci-dessous.

Composés	Azote %		Brome %		Poids moléculaire		Rdt %	F° C
	N_{calc}	NT	Br_{calc}	BrT	PM_{calc}	PMT		
I	4,75	4,35	27,02	26,58	296	289	10,8	
II	4,07	3,52	23,25	22,87	344	338	9,2	95° C

Pentadiène-1,4 :

Par action de la NBS sur ce carbure, nous obtenons le succinimido-2 dibromo-1,3 pentène-4 :



Poids moléculaire déterminé par saponification : 320 (théorique : 325).

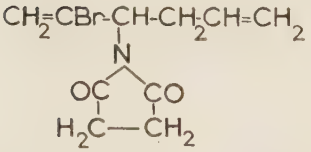
BrT : 49,08 (théorique 49,23) ; NT : 4,12 (théorique 4,31).

Fusion : 69° C.

Rendement : 11,5 %.

Hexatriène-1,2,5 :

Par addition de la NBS sur la double liaison interne de l'enchaînement allénique on obtient le succinimido-3 bromo-2 hexadiène-1,5 :



Poids moléculaire déterminé par saponification : 251 (théorique 258).

BrT : 30,2 (théorique 31,0) ; NT : 5,09 (théorique 5,42).

Fusion 62° C.

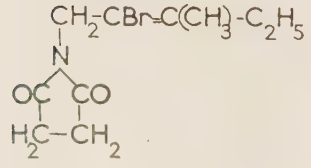
Rendement 24,1 %.

Hexadiène-1,2 yne-5 :

Nous n'avons pas pu isoler le produit d'addition correspondant par suite de la polymérisation du produit de substitution au cours de la réaction d'halogénation.

Méthyl-3 pentadiène-1,2 :

Par suite de l'empêchement stérique dû aux substituants méthyl et éthyl, l'addition se fait sur la double liaison bout de chaîne de l'enchaînement allénique. On obtient le succinimido-1 bromo-2 méthyl-3 pentène-2 :



Poids moléculaire déterminé par saponification : 252 (théorique 260).

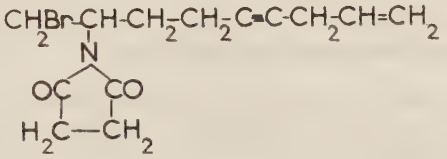
BrT : 30,05 (théorique 30,77) ; NT : 5,08 (théorique 5,38).

Fusion 67° C.

Rendement : 26,2 %.

Nonadiène-1,8 yne-4 :

Nous obtenons le succinimido-2 bromo-1 nonène-8 yne-5 :



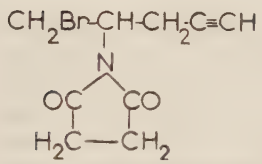
Poids moléculaire déterminé par saponification 294 (théorique 298).

BrT : 26,2 (théorique : 26,84) ; NT : 4,38 (théorique : 4,7).

Rendement : 16,4 %.

Pentène-1 yne-4 :

Par addition de la NBS sur la double liaison, nous obtenons le succinimido-2 bromo-1 pentyne-4 :



Poids moléculaire déterminé par saponification : 235 (théorique 244).

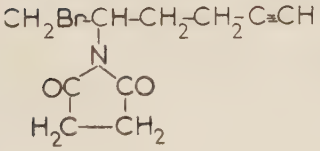
BrT : 32,27 (théorique 32,78) ; NT : 5,26 (théorique 5,74).

Fusion : 79° C.

Rendement : 19,3 %

Hexène-1 yne-5 :

Comme pour le pentène-1 yne-4, l'addition se fait sur la double liaison, on obtient le succinimido-2 bromo-1 hexyne-5 :



Poids moléculaire déterminé par saponification : 250 (théorique 258).

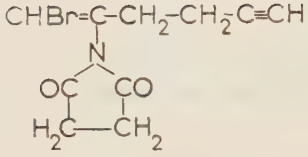
BrT : 30,2 (théorique 31,0) ; NT : 5,12 (théorique 5,43).

Fusion : 76° C.

Rendement : 17,8 %.

Hexadiyne-1,5 :

Bien que le rendement soit très faible, nous avons pu néanmoins caractériser ce produit d'addition qui est le succinimido-2 bromo-1 hexène-1 yne-5 :



BrT : 30,2 (théorique 31,1) ; NT : 5,01 (théorique 5,45).

Rendement : 7,2 %.

Spectres infrarouges des produits d'addition C_1

Nous avons réuni dans deux tableaux différents (figures 4 et 5) les spectres infrarouges de quelques produits d'addition obtenus par action de la NBS et de la NBP sur les carbures étudiés. Nous avons donné les spectres infrarouges des deux N bromoimides utilisées, et nous les avons comparés avec ceux des différents produits d'addition.

Produits d'addition avec la NBP et la NBS :

Le spectre infrarouge de la NBP présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

groupement imide ..... 1.813 cm^{-1}, 1.764 cm^{-1}, 1.748 cm^{-1}, 1.724 cm^{-1}.

noyau benzénique ..... 1.604 cm^{-1}, 1.464 cm^{-1}, 1.349 cm^{-1}, 701 cm^{-1}, 691 cm^{-1}.

Nous notons une bande importante à 1.294 cm^{-1} que l'on retrouve dans les spectres infrarouges de la NBS et de tous les produits d'addition. Bellamy (6) signale la présence d'une bande identique dans le spectre des amides, et il l'attribue au groupement OCN. Bien que Randall (80), dans l'étude qu'il fait du spectre infrarouge de la NBS, ne l'ait pas identifiée, nous l'attribuerons également au groupement OCN.

Nous avons réuni, dans les tableaux 6 et 7, les bandes d'absorption caractéristiques des spectres des produits d'addition avec la NBS et la NBP.

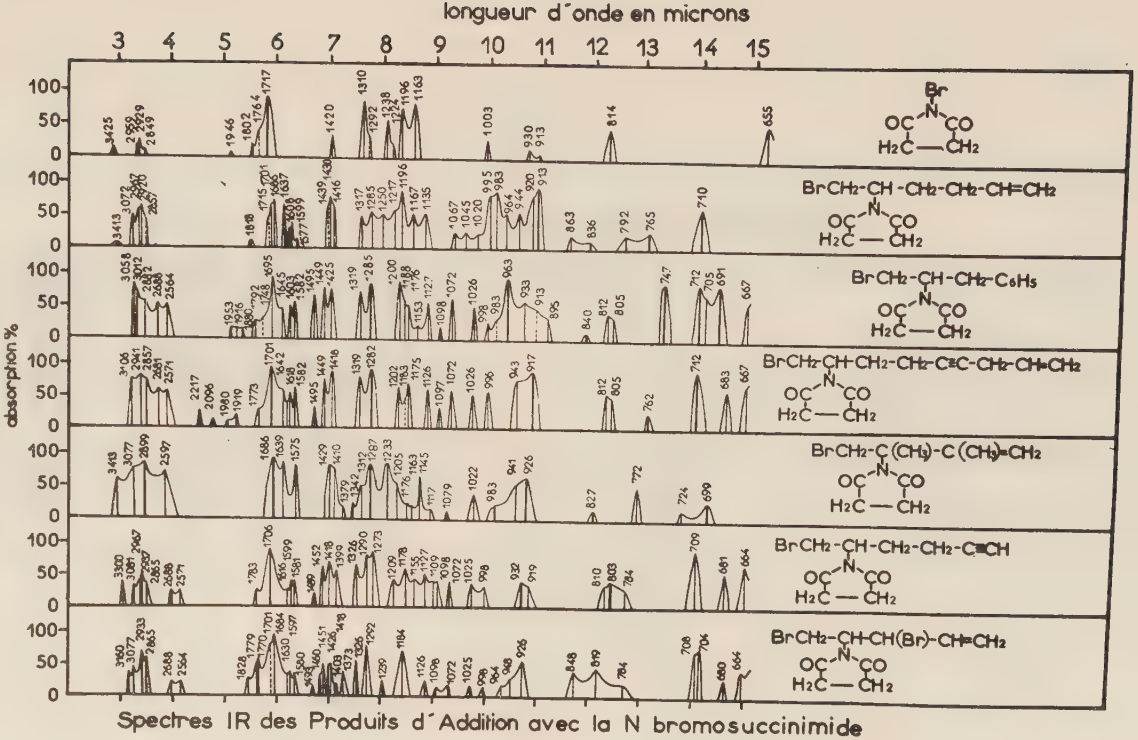

longueur d'onde en microns
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
absorption %
100
50
0
Br
N
OC CO
H2C — CH2
BrCH2-CH-CH2-CH2-CH=CH2
BrCH2-CH-CH2-C6H5
BrCH2-CH-CH2-CH2-C≡C-CH2-CH=CH2
BrCH2-C(CH3)-C(CH3)=CH2
BrCH2-CH-CH2-CH2-C≡CH
BrCH2-CH-CH(Br)-CH=CH2
Spectres IR des Produits d'Addition avec la N bromosuccinimide

FIGURE 4

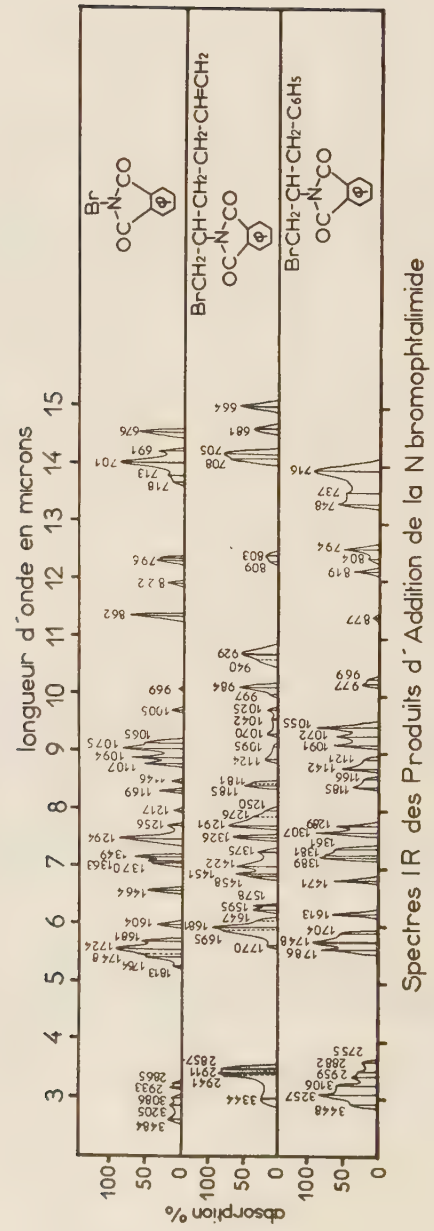

Spectres IR des Produits d'Addition de la N bromophtalimide
longueur d'onde en microns
absorption %
BrCH₂-CH-CH₂-C₆H₅
BrCH₂-CH-CH₂-CH=CH₂
Br

FIGURE 5

TABLEAU 6

BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE CARACTÉRISTIQUES DES PRODUITS D'ADDITION AVEC LA N BROMOPHTALIMIDE

COMPOSES	ETHYLENIQUES	IMIDES	NOYAU BENZENIQUE
Phtalimido-2 bromo-1 hexène-5 .	1.647 cm^{-1} - 929 cm^{-1}	1.770 cm^{-1} - 1.681 cm^{-1} 1.291 cm^{-1} - 1.695 cm^{-1}	1.596 cm^{-1} - 1.451 cm^{-1} 1.326 cm^{-1} - 708 cm^{-1}
Phtalimido-2 bromo-1 diméthyl-2,3 butène-3	1.640 cm^{-1} - 926 cm^{-1}	1.770 cm^{-1} - 1.686 cm^{-1} 1.291 cm^{-1}	1.590 cm^{-1} - 1.450 cm^{-1} 710 cm^{-1}
Phtalimido-2 bromo-1 phényl-3 propane		1.786 cm^{-1} - 1.704 cm^{-1} 1.289 cm^{-1} - 1.748 cm^{-1}	3.257 cm^{-1} - 3.106 cm^{-1} 2.959 cm^{-1} - 1.471 cm^{-1} 1.307 cm^{-1} - 716 cm^{-1}

TABLEAU 7

PRODUITS D'ADDITION AVEC LA N BROMOSUCCINIMIDE

COMPOSES	BANDES D'ABSORPTION CARACTERISTIQUES	
	ETHYLENIQUES	IMIDES
Succinimido-2 bromo-1 hexène-5	3.072 cm^{-1} - 1.637 cm^{-1} 913 cm^{-1}	1.818 cm^{-1} - 1.715 cm^{-1} 1.686 cm^{-1} - 1.285 cm^{-1}
Succinimido - 2 bromo - 1 diméthyl - 2,3 butène-3	3.077 cm^{-1} - 1.639 cm^{-1} 926 cm^{-1}	1.710 cm^{-1} - 1.690 cm^{-1} 1.287 cm^{-1}
Succinimido-2 bromo-1 phényl-3 propane..		1.792 cm^{-1} - 1.748 cm^{-1} 1.695 cm^{-1} - 1.285 cm^{-1}
Succinimido-2 dibromo-1,3 pentène-4	3.077 cm^{-1} - 1.630 cm^{-1} 926 cm^{-1}	1.828 cm^{-1} - 1.770 cm^{-1} - 1.701 cm^{-1} 1.684 cm^{-1} - 1.292 cm^{-1}
Succinimido-1 bromo-2 méthyl-3 pentène-2	3.097 cm^{-1} - 1.640 cm^{-1} 922 cm^{-1}	1.782 cm^{-1} - 1.710 cm^{-1} 1.695 cm^{-1} - 1.295 cm^{-1}
Succinimido-3 bromo-2 hexadiène-1,5	3.100 cm^{-1} - 1.650 cm^{-1} 920 cm^{-1}	1.790 cm^{-1} - 1.720 cm^{-1} 1.680 cm^{-1} - 1.287 cm^{-1}

	ACETYLENIQUES VRAIS	IMIDES
Succinimido-2 bromo-1 pentyne-4	3.310 cm^{-1} - 2.110 cm^{-1}	1.790 cm^{-1} - 1.717 cm^{-1} 1.695 cm^{-1} - 1.287 cm^{-1}
Succinimido-2 bromo-1 hexyne-5	3.300 cm^{-1}	1.783 cm^{-1} - 1.706 cm^{-1} - 1.290 cm^{-1}

	ACETYLENIQUES VRAIS	ETHYLENIQUES	IMIDES
Succinimido-2 bromo-1 hexène-1 yne-5	3.300 cm^{-1} - 2.105 cm^{-1}	3.087 cm^{-1} - 1.640 cm^{-1} 920 cm^{-1}	1.790 cm^{-1} - 1.715 cm^{-1} 1.287 cm^{-1}

	ACETYLENIQUE BISUBSTITUE	ETHYLENIQUES	IMIDES
Succinimido-2 bromo-1 nonène-8 yne-5 ..	2.217 cm^{-1}	3.106 cm^{-1} - 1.642 cm^{-1} 917 cm^{-1}	1.773 cm^{-1} - 1.701 cm^{-1} 1.282 cm^{-1}

III. - CONCLUSION

L'action de la NBS et de la NBP sur nos différents carbures polyinsaturés nous a conduit par deux mécanismes différents (radicalaire et ionique) aux produits de substitution prévus par Ziegler et à des produits d'addition. De cette étude se dégagent un certain nombre de constatations :

— La substitution est plus facile en α d'une triple liaison qu'en α d'une double liaison ou d'un enchaînement allénique.

— L'addition se fait normalement suivant le diagramme de charge des différentes insaturations, quand il n'y a pas d'empêchements stériques. Il est toutefois à noter que les triples liaisons ont un comportement différent vis-à-vis de la NBS que les doubles liaisons ou l'enchaînement allénique ; il ne nous a pas été possible d'identifier les produits correspondants.

Nous avons réuni dans un même tableau (tableau 8) les résultats relatifs aux réactions de substitution et d'addition, en donnant les bilans de brome et de succinimide. Le bilan de brome est établi par rapport au brome actif apporté par la NBS.

TABLEAU 8

BILANS DE L'ACTION DE LA NBS SUR LES CARBURES (addition + substitution)

		CARBURES TRAITES										
		Biallyle	Diméthyl-2,3 butadiène-1,3	Allylbenzène	Pentadiène-1,4	Allylallène	Propargylallène	Méthyl-3 pentadiène-1,2	Nonadiène-1,8 yne-4	Allylacétylène	Hexène-1 yne-5	Ipropargyle
Bilan de la succinimide (en mole)	introduite	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
	restante après réaction + succinimide additionnée ...	0,78	0,71	0,82	0,69	0,71	0,32	0,44	0,68	0,54	0,43	0,31
Brome total fixé (%)		95,2	94,9	96	94,7	96	95,8	95,3	96	97	95,1	95,4
Brome substitué en position allylique. Rendement par rapport au brome actif (%)		50,3	23,6	51,7	39,3	20,0	15,9	0	44,8	28,7	27,4	21,6
Dibromures d'addition	Nombre de mole formée	0,041	0,049	0,036	0,035	0,05	0,059		0,032	0,049	0,042	
	Rendement par rapport au brome actif (%)	5,3	6,3	4,6	4,5	6,4	7,5		4,1	6,2	5,3	
Produits d'addition	Nombre de mole ..	0,17	0,20	0,08	0,09	0,19		0,21	0,13	0,16	0,14	0,058
	Rendement par rapport au brome actif (%)	22,1	25,5	10,8	11,8	24,6		26,8	16,7	19,8	18,1	7,3

CHAPITRE III

JUSTIFICATIONS THÉORIQUES

A. - **INTRODUCTION**

B. - **SUBSTITUTION**

C. - **ADDITION**

A. - INTRODUCTION

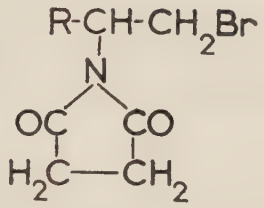
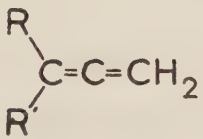
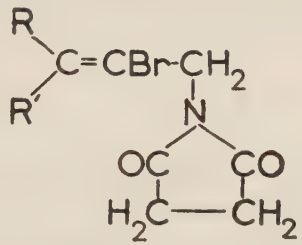
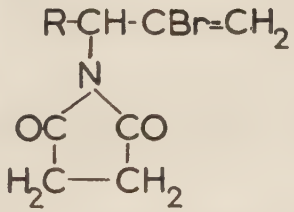
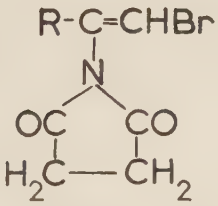
Notre étude expérimentale a montré que la substitution d'un hydrogène par un atome de brome était plus facile sur un méthylène situé en α d'une triple liaison que sur un méthylène situé en α d'une double liaison ou d'un enchaînement allénique.

— Dans l'hexène-1 yne-5 : $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$, la substitution se fait en α de la triple liaison (95 % pour 5 % en α de la double liaison).

— Dans l'hexadiyne-1,5 : $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$, les deux méthylènes étant très fortement activés, la substitution se fait en même temps sur ces deux atomes de carbone pour donner : $CH{\equiv}C{-}CHBr{-}CHBr{-}C{\equiv}CH$.

— Pour les carbures comportant l'enchaînement allénique, excepté le méthyl-3 pentadiène-1,2, l'activation due à ce groupement est à peu près équivalente à celle d'une double liaison.

D'autre part, nous avons vu que corrélativement à la formation de produits de substitution, la réaction de Wohl-Ziegler conduit à des produits d'addition par un mécanisme ionique. Nous avons constaté que la NBS s'additionne sur les différents hydrocarbures de la manière suivante :

Nature de l'insaturation	Produits obtenus
$R-CH=CH_2$	
	
$R-CH=C=CH_2$	
$R-C\equiv CH$	

L'addition se faisant d'une façon plus générale, davantage sur les doubles liaisons bout de chaîne.

1° Méthode L.C.A.O.

Nous nous sommes proposés de justifier théoriquement nos résultats expérimentaux. A cette fin, nous avons utilisé comme méthode de calcul la théorie des orbitales moléculaires dans son approximation classique (78), dont nous donnerons brièvement le principe.

Cette méthode se borne à la seule étude des électrons mobiles des liaisons multiples et on admet que les électrons σ des liaisons simples forment le squelette rigide de la molécule dont la description peut se faire d'une façon satisfaisante dans l'approximation des liaisons localisées.

Si on considère un hydrocarbure comprenant n atomes de carbone qui portent chacun un électron π, l'idée fondamentale de la méthode est de considérer chaque électron π dans le champ de l'ensemble de la molécule, compte non tenu cependant, au moins dans sa forme la plus simple et la plus usuelle, de la répulsion des autres électrons (c'est-à-dire en négligeant dans l'hamiltonien les termes de la forme $\frac{C^2}{r_{ij}}$ entre électrons π) et de décrire cet électron dans ce champ moléculaire par une orbitale électronique moléculaire s'exprimant linéairement en fonction d'orbitales atomiques.

Ainsi si on désigne par χ_r l'orbitale atomique d'un électron π au voisinage de l'atome r, l'orbitale moléculaire s'exprimera sous la forme

$$\varphi_i = \sum_r C_r \chi_r \qquad (1)$$

Cette fonction est une fonction de variation linéaire construite sur les χ_r et son calcul se fait par la méthode de variation habituelle qui conduit à l'équation séculaire :

$$| H_{rs} - E\delta_{rs} | = 0 \qquad (2)$$

H est l'hamiltonien effectif pour chaque électron et E désigne l'énergie d'un tel électron. La résolution de l'équation (2) conduit à n valeurs de E qui représentent les énergies possibles d'un électron dans la molécule. Pour chaque énergie E_i, les coefficients C_{ir} de l'expression (1) sont donnés par un système de n équations tel que :

$$\sum_s C_{ir} (H_{rs} - E_i\delta_{rs}) = 0$$

δ_{rs} symbole de Kronecker.

$$\delta_{rs} = 1 \text{ si } r = s ; \qquad \delta_{rs} = 0 \text{ si } r \neq s$$

2° Choix des paramètres électroniques

Les résultats satisfaisants obtenus par Cocordano (20) nous ont conduit à adopter des paramètres semblables.

a) *Pour les atomes de carbone non substitués.*

Afin de rendre compte de la charge négative qui apparaît sur le carbone sp terminal du groupement acétylénique (18) et de la variation d'électronégativité du carbone en fonction de son état d'hybridation (40, 99), nous avons choisi comme intégrales coulombiennes :

α pour un carbone sp_2,

$\alpha + 0{,}05\ \beta$ pour un carbone sp acétylénique terminal,

$\alpha + 0{,}03\ \beta$ pour un carbone sp acétylénique non terminal.

Ce qui nous a fait prendre la valeur intermédiaire $\alpha + 0{,}04\ \beta$ pour un carbone sp allénique.

Les valeurs des différentes énergies des liaisons localisées (19, 75, 89) nous ont conduit à adopter pour intégrales d'échange :

$1{,}25\ \beta$ pour les liaisons « triples »,

β pour les liaisons « doubles »,

$0{,}65\ \beta$ pour les liaisons « simples ».

b) *Pour les atomes de carbone substitués.*

Pour faire intervenir l'effet perturbateur des groupements alcoyls plutôt que d'introduire l'hyperconjugaison classique nous avons fait appel à un procédé plus simple et plus logique (24, 51). On utilise pour valeur des intégrales coulombiennes correspondant aux atomes substitués, les quantités :

$\alpha_i = \alpha + n_i\delta_i\beta$ ($\delta_i = -0{,}1$ par méthyl ou éthyl ou tout autre groupement porté par l'atome considéré), et pour intégrales d'échange :

$$\beta_{ij} = \beta\left(a_{ij} + \frac{n_i\delta_i + n_j\delta_j}{2}\right)$$

(avec $a_{ij} = 0{,}65$ ou 1 suivant que la liaison est simple ou double). i et j étant deux atomes de carbone substitués (ou non), de paramètres coulombiens :

$$\alpha_i = \alpha + n_i\delta_i\beta \qquad \text{et } \alpha_j = \alpha + n_j\delta_j\beta$$

n_i est le nombre de substituants sur l'atome d'indice i ($n_i = 0{,}1$ ou 2).

Les effets perturbateurs dus aux substituants alcoyls étant approximativement identiques et en tout cas dans le même sens, nous avons adopté les mêmes paramètres électroniques pour les caractériser.

Comme nous l'avons déjà fait, nous étudierons séparément les réactions de substitution et d'addition.

B. - SUBSTITUTION

Les réactions de substitution étant radicalaires, pour déterminer la réactivité des atomes de carbone considérés, c'est-à-dire situés en α de l'insaturation, nous avons utilisé la notion d'indice de valence libre.

1° Considérations théoriques

L'indice de valence libre d'un atome quelconque r représente la réactivité de cet atome vis-à-vis des réactions radicalaires ou ioniques (77). Il se calcule à partir des indices de liaison p_{rs} définis par COULSON (24).

$$p_{rs} = \Sigma^{i}_{i=1} n_i C^i_r C^i_s$$

et l'indice de valence s'exprime ainsi :

$$I_r = N - \Sigma_{rs\,adj}\ p_{rs}$$

$\Sigma_{rs\,adj}\ p_{rs}$ représente la somme des indices mobiles aboutissant sur l'atome r.

Supposons que l'on connaisse la valeur de cette somme pour tous les composés du carbone et soit N la plus grande de ces valeurs. N représente en quelque sorte la plus grande aptitude de l'atome de carbone à former des liaisons.

Plus I_r sera grand, c'est-à-dire plus $\Sigma_{rs\,adj}\ p_{rs}$ sera petit, plus l'atome de carbone correspondant sera réactif.

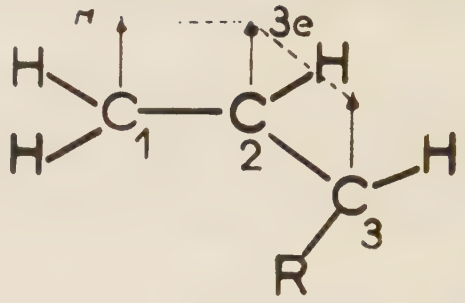
Cette notion n'est pas arbitraire. JULG (52) vient de montrer en effet, à l'aide de méthodes perfectionnées, que l'indice de valence libre représente bien l'aptitude réactionnelle d'un atome

de carbone vis-à-vis des substitutions radicalaires ou ioniques. De plus, elle a été utilisée avec succès à des problèmes d'ordre physiologique (54).

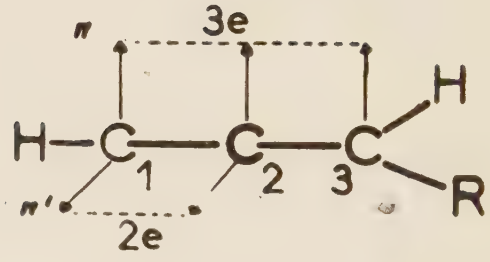
Puisque nos réactions de substitution sont radicalaires, pour déterminer la réactivité d'une triple liaison, d'une double liaison et d'un enchaînement allénique sur un méthylène en α et comparer ces réactivités entre elles, nous avons calculé l'indice de valence libre des atomes de carbone en α des insaturations correspondantes dans les systèmes radicalaires suivants :

$(CH_2{=}CH{-}\overset{\circ}{C}HR)$ (I) $\quad (CH{\equiv}C{-}\overset{\circ}{C}HR)$ (II) $\quad (CH_2{=}C{=}CH{-}\overset{\circ}{C}HR)$ (III)

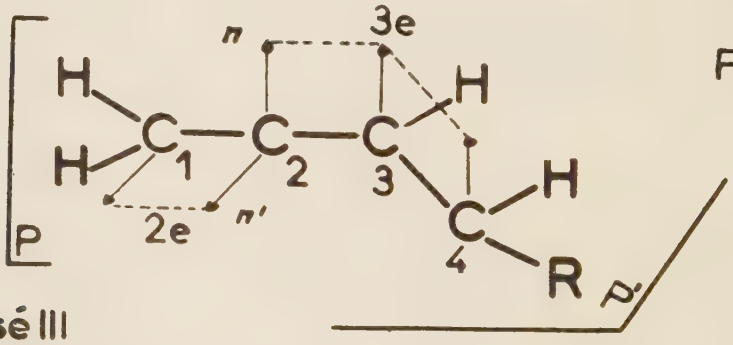
représentés figure 6



composé I



composé II



composé III

STÉRÉOCHIMIE DES RADICAUX CALCULÉS

FIGURE 6

2° **Calculs**

Nous donnerons seulement les principaux résultats : équations séculaires et leurs racines, fonctions d'onde de l'état fondamental ainsi que les indices de liaison π et les indices de valence libre.

a) Système radicalaire I.

Equation séculaire : $x^3 - 0{,}1\ x^2 - 1{,}9025\ x + 0{,}1 = 0$.

Niveaux énergétiques :

$e_3 = \alpha - 1{,}4042\ \beta$
$e_2 = \alpha - 0{,}0525\ \beta$
$e_1 = \alpha + 1{,}3567\ \beta$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racines : $x_1 = -1{,}3567$; $x_2 = +0{,}0525$

fonctions d'onde :

$\varphi_1 = 0{,}5253\ \chi_1 + 0{,}7127\ \chi_2 + 0{,}4648\ \chi_3$
$\varphi_2 = 0{,}6892\ \chi_1 - 0{,}0362\ \chi_2 - 0{,}7237\ \chi_3$

indices de liaison π :

$p_{12} = 0{,}7239$; $p_{23} = 0{,}6887$

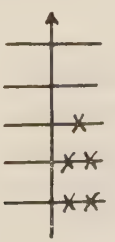
indices de valence libre :

$I_1 = N - 0{,}7239$
$I_2 = N - 1{,}4126$
$I_3 = N - 0{,}6887$

La substitution se fera sur le carbone 3 qui possède l'indice de valence libre le plus grand.

b) Système radicalaire II.

Niveaux énergétiques :



$e_5 = \alpha - 1{,}5595\ \beta$
$e_4 = \alpha - 1{,}21\ \beta$
$e_3 = \alpha - 0{,}0449\ \beta$
$e_2 = \alpha + 1{,}29\ \beta$
$e_1 = \alpha + 1{,}5843\ \beta$

Système π :

Equation séculaire : $x^3 - 0{,}02\ x^2 - 2{,}4715\ x + 0{,}111 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racines : $x_1 = -1{,}5843$; $x_2 = +0{,}0449$

fonctions d'onde :

$$\varphi_1 = 0{,}5787\ \chi_1 + 0{,}7103\ \chi_2 + 0{,}4006\ \chi_3$$
$$\varphi_2 = 0{,}6064\ \chi_1 - 0{,}0460\ \chi_2 - 0{,}7938\ \chi_3$$

indices de liaison π :

$$P_{12} = 0{,}7942\ ;\ P_{23} = 0{,}6058$$

Système π' :

Equation séculaire : $x^2 + 0{,}08\ x - 1{,}5610 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racine : $x'_1 = -1{,}2900$

fonction d'onde :

$$\varphi'_1 = 0{,}7099\ \chi'_1 + 0{,}7042\ \chi'_2$$

indice de liaison π' :

$$p'_{12} = 0{,}9998$$

Indices de valence libre :

$I_1 = N - 1{,}7940$
$I_2 = N - 2{,}3998$
$I_3 = N - 0{,}6058$

C'est donc bien le carbone 3 le plus actif, c'est sur lui que se fera la substitution.

c) Système radicalaire III.

Niveaux énergétiques :

$e_5 = \alpha - 1{,}3944\ \beta$
$e_4 = \alpha - 0{,}9804\ \beta$
$e_3 = \alpha - 0{,}0335\ \beta$
$e_2 = \alpha + 1{,}0204\ \beta$
$e_1 = \alpha + 1{,}3679\ \beta$

Système π :

Equation séculaire : $x^3 - 0{,}06\ x^2 - 1{,}9065\ x + 0{,}0639 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racines : $x_1 = -1{,}3679$; $x_2 = +0{,}0335$

fonctions d'onde :

$\varphi_1 = 0{,}5344\ \chi_2 + 0{,}7096\ \chi_3 + 0{,}4593\ \chi_4$

$\varphi_2 = 0{,}6888\ \chi_2 - 0{,}0506\ \chi_3 - 0{,}7232\ \chi_4$

indices de liaison π :

$p_{23} = 0{,}7235$; $p_{34} = 0{,}6884$

Système π' :

Equation séculaire : $x^2 + 0{,}04\ x - 1 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racine : $x'_1 = -1{,}0204$

fonction d'onde :

$\varphi'_1 = 0{,}6999\ \chi'_1 + 0{,}7142\ \chi'_2$

indice de liaison π' :

$p_{12} = 0{,}9997$

Indices de valence libre :

$I_1 = N - 0{,}9997$

$I_2 = N - 1{,}7232$

$I_3 = N - 1{,}4119$

$I_4 = N - 0{,}6884$

La substitution se fera sur l'atome de carbone 4, c'est-à-dire en α de l'enchaînement allénique.

Nous avons réuni dans le tableau 9 les principaux résultats.

3° Conclusion

Les calculs montrent que conformément à l'expérience, ce sont les atomes de carbone situés en α d'une triple liaison, d'une double liaison ou d'un enchaînement allénique qui sont les plus réactifs vis-à-vis des réactions de substitution radicalaires (en effet les indices de valence libre des atomes de carbone correspondants sont les plus élevés dans chaque cas).

Si l'on compare les réactivités respectives des atomes de carbone situés en α d'une triple liaison, d'une double liaison et d'un enchaînement allénique, les indices de valence libre correspondants sont :

TABLEAU 9

Composés	Systèmes π	Racines	C_1	C_2	C_3	C_4	Indices de liaison			Indices de valence libre			
							P_{12}	P_{23}	P_{31}	Carbone 1	Carbone 2	Carbone 3	Carbone 4
I	Système π	1,3567	0,5253	0,7127	0,4648		0,7239	0,6887		N-0,7239	N-1,4126	N-0,6887	
		0,0525	0,6892	0,0362	0,7237								
II	Système π	1,5843	0,5787	0,7103	0,4006		0,7942	0,6058		N-1,7940	N-2,3998	N-0,6058	
		0,0449	0,6064	0,0460	0,7935								
	Système π'	1,29	0,7099	0,7042			0,9898						
III	Système π	1,3679		0,5344	0,7096	0,4593		0,7235	0,6884	N-0,9997	N-1,7232	N-1,4119	N-0,6884
		0,0335		0,6888	0,0506	0,7232							
	Système π'	1,0204	0,6999	0,7142			0,9997						

I = N — 0,6056 pour un méthylène en α d'une triple liaison.

I = N — 0,6884 pour un méthylène en α d'un enchaînement allénique.

I = N — 0,6887 pour un méthylène en α d'une double liaison.

C'est donc bien la triple liaison qui active le plus, quant à la double liaison son pouvoir d'activation est sensiblement le même que celui de l'enchaînement allénique. Il convient de noter que l'encombrement stérique joue un rôle important et peut diminuer dans certains cas ces différentes activités.

C. - ADDITION

1° Considérations théoriques

La formation des produits d'addition ayant lieu par un mécanisme ionique, nous avons été amenés à calculer les diagrammes de charge de nos différents carbures.

La charge q_r d'un atome quelconque r est donnée par l'expression :

$$q_r = \Sigma^{l}_{n=1}\ n_i\ (C_{ir})^2$$

Excepté pour le diméthyl-2,3 butadiène-1,3 et le bromo-1 pentadiène-2,4, aucune conjugaison n'intervient entre les doubles et triples liaisons des composés calculés, si bien que nous avons déterminé les charges respectives des atomes de carbone liés entre eux par une double ou une triple liaison en considérant le reste de la molécule comme équivalent à un substituant R.

Nous avons été amenés à déterminer de la sorte les charges des composés représentés figure 7.

2° Calculs

a) Composé I.

Equation séculaire : $x^2 - 0{,}1\ x - 0{,}9025 = 0$

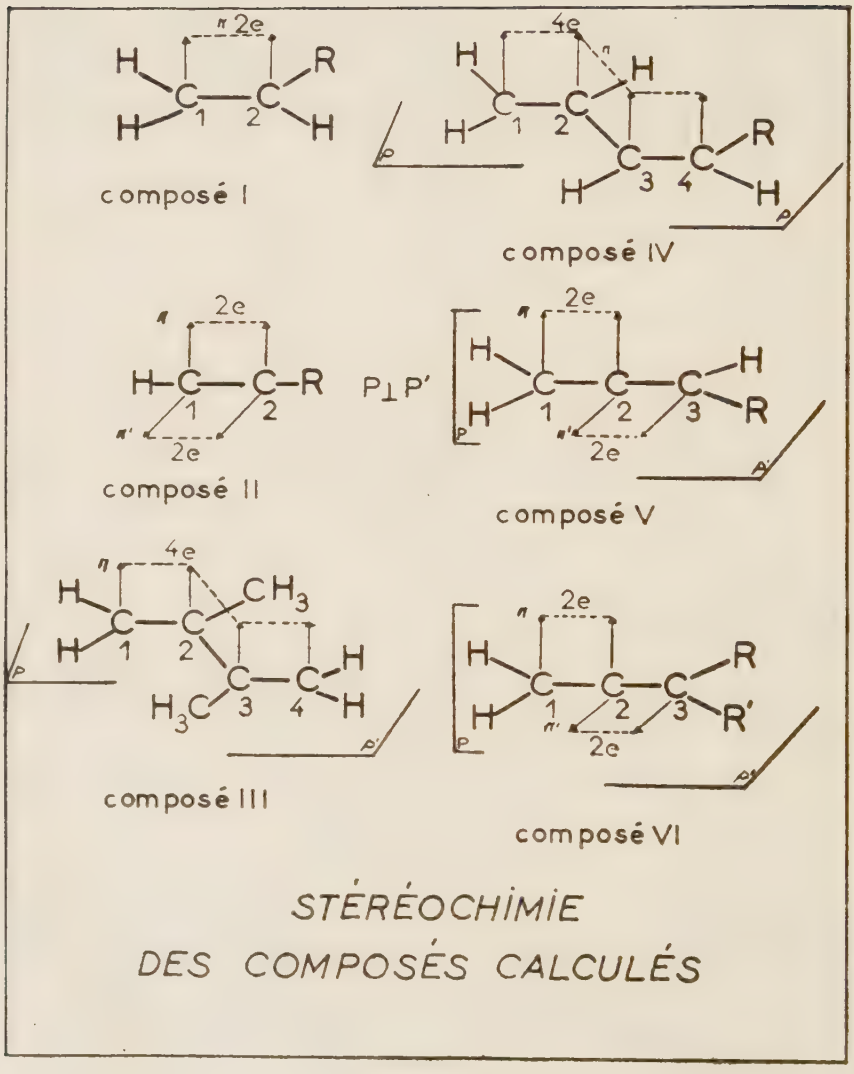

composé I
composé IV
composé II
P⊥P'
composé V
composé III
composé VI
STÉRÉOCHIMIE
DES COMPOSÉS CALCULÉS

FIGURE 7

Caractéristiques de l'état fondamental :

racine : $x = -0{,}9013$

Coefficients des fonctions d'onde :

$C_1 = 0{,}7255$; $C_2 = 0{,}6883$

Charges électroniques π :

$q_1 = -0{,}0525$; $q_2 = +0{,}0525$

b) Composé II.

Equation séculaire : $x^2 - 1{,}4425 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racine : $x = -1{,}201$

Coefficients des fonctions d'onde :

$C_1 = 0{,}7217$; $C_2 = 0{,}6923$

Charges électroniques π :

$q_1 = -0{,}0830$; $q_2 = +0{,}0830$

c) Composé III.

Symétrie par rapport à l'axe des carbones 2 et 3 :

Equation séculaire : $x^2 + 0{,}45\,x - 0{,}9025 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racine : $x = -1{,}2013$

Coefficients des fonctions d'onde :

$C_1 = C_4 = 0{,}4386$; $C_2 = C_3 = 0{,}5546$

Antisymétrie par rapport à l'axe des carbones 2 et 3 :

Equation séculaire : $x^2 - 0{,}65\,x - 0{,}9025 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racine : $x = -0{,}6790$

Coefficients des fonctions d'onde :

$C_1 = -C_4 = 0{,}5753$; $C_2 = -C_3 = 0{,}4112$

Charges électroniques π :

$q_1 = -0{,}0460$; $q_2 = +0{,}0460$

d) Composé IV.

Equation séculaire :

$x^4 - 0{,}1\,x^3 - 2{,}3250\,x^2 + 0{,}1423\,x + 0{,}9025 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racines : $x_1 = -1{,}3395$; $x_2 = -0{,}6674$

Coefficients des fonctions d'onde :

pour x_1 : $C_1 = 0{,}4500$; $C_2 = 0{,}6028$
$C_3 = 0{,}5499$; $C_4 = 0{,}3629$

pour x_2 : $C_1 = -0{,}5516$; $C_2 = -0{,}3681$
$C_3 = 0{,}4704$; $C_4 = 0{,}5823$

Charges électroniques π :

$q_1 = -0{,}0136$; $q_2 = +0{,}0022$
$q_3 = -0{,}0472$; $q_4 = +0{,}0586$

e) Composé V.

Système π :

Equation séculaire : $x^2 + 0{,}04\,x - 1 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racine : $x = -1{,}0204$

Coefficients des fonctions d'onde :

$C_1 = 0{,}6999$; $C_2 = 0{,}7142$

Charges électroniques π :

$q_1 = +0{,}0202$; $q_2 = -0{,}0202$

Système π' :

Equation séculaire : $x^2 - 0{,}06\,x - 0{,}9065 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racine : $x = -0{,}9226$

Coefficients :

$C_2 = 0{,}7326$; $C_3 = 0{,}6806$

Charges électroniques π :

$q_2 = -0{,}0735$; $q_3 = +0{,}0735$

Charges totales :

$q_1 = +0{,}0202$; $q_2 = -0{,}0937$; $q_3 = +0{,}0735$

f) Composé VI.

Système π' :

Equation séculaire : $x^2 - 0{,}16\,x - 0{,}818 = 0$

Caractéristiques de l'état fondamental :

racine : $x = -0{,}8280$

Coefficients :

$C_2 = 0{,}7524$; $C_3 = 0{,}6587$

Charges électroniques π :

$q_2 = -0{,}1322$; $q_3 = +0{,}1322$

Le système π est équivalent à celui du composé V précédemment calculé.

Charges électroniques totales :

$q_1 = +0{,}0202$; $q_2 = -0{,}1524$; $q_3 = +0{,}1322$

Nous avons résumé dans le tableau 10 les résultats relatifs à l'établissement des diagrammes de charge de nos différents systèmes. Pour permettre une étude comparative nous avons porté dans le tableau 11 les diagrammes de charge π des carbures étudiés ainsi que nos résultats expérimentaux.

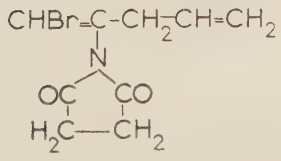
3° Conclusion

Il se dégage de cette étude les remarques suivantes :

— La NBS devrait s'additionner sur le méthyl-3 pentadiène-1,2 sur les atomes de carbone 2 et 3 de charges respectives — 0,1524 et + 0,1322 ; il se trouve qu'expérimentalement nous avons prédominance de l'addition en 1,2 (charges respectives + 0,0202 et — 0,1524). La construction du modèle moléculaire montre que l'atome de carbone 3 substitué par un groupement méthyl se trouve être très encombré et s'oppose à la fixation de l'ion succinimydile volumineux (figure 8, page 105) ; si bien que l'addition se fera plus facilement en 1,2 (figure 9, page 105). Le spectre infrarouge du produit d'addition indique néanmoins qu'il se forme un peu d'addition en 2,3 (bandes caractéristiques à 3.110 cm^{-1} et 920 cm^{-1}).

— Dans le cas de l'hexène-1 yne-5 et du pentène-1 yne-4, nous avons observé l'addition sur la double liaison, bien que le diagramme de charge soit en faveur de la triple liaison. Il peut y avoir plusieurs raisons :

L'addition de la NBS sur la triple liaison devrait conduire au composé :



Si l'on construit le modèle moléculaire (figure 10), on voit que l'atome de brome volumineux vient gêner le nuage électronique π de la double liaison créée. Il est donc plus vraisemblable que l'addition se fasse sur la double liaison bout de chaîne plus dégagée (figure 11).

Notons toutefois que l'addition peut se faire sur la triple liaison ; si nous prenons le cas de l'hexadiyne-1,5, nous avons isolé le succinimido-2 bromo-1 hexène-1 yne-5 mais avec un faible rendement (7 %). Si l'on considère les bilans de brome et de succinimide établis (tableau 8, page 84), on s'aperçoit que pour les carbures acétyléniques il existe un défaut très important de brome et de succinimide, ce qui semblerait indiquer un mode de fixation différent sur les triples liaisons. Notre étude ne nous a pas permis de les identifier.

La formation des dibromures d'addition se fait également suivant les diagrammes de charge établis.

TABLEAU 10

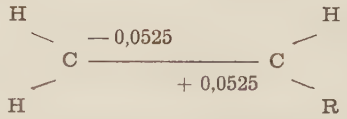
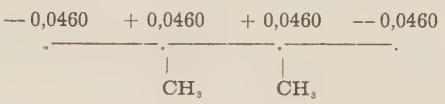
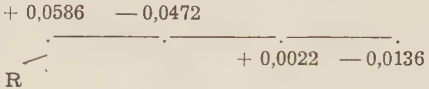
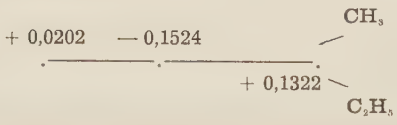
Composés	Systèmes π	q_1	q_2	q_3	q_4	Diagrammes de charge
I	Système π	— 0,0525	+ 0,0525			
II	Système π	— 0,0415	+ 0,0415			
	Système π'	— 0,0415	+ 0,0415			
	Système π + π' ...	— 0,0830	+ 0,0830			
III	Système π	— 0,0460	+ 0,0460	+ 0,0460	— 0,0460	
IV	Système π	+ 0,0586	— 0,0472	+ 0,0022	— 0,0136	
V	Système π	+ 0,0202	— 0,0202			
	Système π'		— 0,0735	+ 0,0735		
	Système π + π' ...	+ 0,0202	— 0,0937	+ 0,0735		
VI	Système π	+ 0,0202	— 0,0202			
	Système π'		— 0,1322	+ 0,1322		
	Système π + π' ...	+ 0,0202	— 0,1524	+ 0,1322		

TABLEAU 11

CARBURES	DIAGRAMMES DES CHARGES	RESULTATS EXPERIMENTAUX
1 2 3 4 5 6 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$	1 2 3 4 5 6 . . . . . . − 0,0525 + 0,0525 + 0,0525 − 0,0525	$CH_2Br-CH(N)-CH_2-CH_2-CH=CH_2$
1 2 3 $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$	1 2 3 . . . + 0,0525 − 0,0525	$C_6H_5-CH_2-CH(N)-CH_2Br$
1 2 3 4 $CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$	1 2 3 4 . . . . − 0,0460 + 0,0460 + 0,0460 − 0,0460	$CH_2Br-C(CH_3)(N)-C(CH_3)=CH_2$
1 2 3 $CH_2=C=C(CH_3)-C_2H_5$	1 2 3 . . . + 0,0202 − 0,1524 + 0,1322	$CH_2(Br)-C(N)=C(CH_3)-C_2H_5$
1 2 3 4 5 6 $CH_2=C=CH-CH_2-CH=CH_2$	+ 0,0735 1 2 3 4 5 6 . . . . . . + 0,0202 − 0,0937 + 0,0525 − 0,0525	$CH_2=CBr-CH(N)-CH_2-CH=CH_2$
1 2 3 4 5 6 $CH_2=C=CH-CH_2-C\equiv CH$	+ 0,0735 1 2 3 4 5 6 . . . . . . + 0,0202 − 0,0937 + 0,0830 − 0,0830	Nous n'avons pas pu identifier le produit d'addition correspondant, par suite de la polymérisation du produit de substitution.
1 2 3 4 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-$ 5 6 7 8 9 $C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$	0 0 1 2 5 6 8 9 . . . . . . − 0,0525 + 0,0525 + 0,0525 − 0,0525	$BrCH_2-CH(N)-CH_2-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$
1 2 3 4 5 6 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	1 2 3 4 5 6 . . . . . . − 0,0525 + 0,0525 + 0,0830 − 0,0830	$CH_2Br-CH(N)-CH_2-CH_2-C\equiv CH$
1 2 3 4 5 $CH_2=CH-CH_2-C\equiv CH$	1 2 3 4 5 . . . . . − 0,0525 + 0,0525 + 0,0830 − 0,0830	$CH_2Br-CH(N)-CH_2-C\equiv CH$
1 2 3 4 5 6 $CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$	1 2 3 4 5 6 . . . . . . − 0,0830 + 0,0830 + 0,0830 − 0,0830	$CHBr=C(N)-CH_2-CH_2-C\equiv CH$

COMPOSE		
1 2 3 4 $CH_2=CH-CH=CH-CH_2Br$	1 2 3 4 . . . . − 0,0136 + 0,0022 − 0,0472 + 0,0586	$CH_2Br-CH(N)-CHBr-CH=CH_2$

FIGURE 8

FIGURE 9

FIGURE 10

FIGURE 11

CHAPITRE IV

SYNTHÈSES

A. - **INTRODUCTION**

B. - **BROMURES DE SUBSTITUTION**

C. - **DIBROMURES D'ADDITION**

D. - **PRODUITS D'ADDITION C_1 : AMINO ALCOOLS**

A. - INTRODUCTION

L'action de la NBS sur les carbures étudiés conduit comme nous venons de le voir à des produits de substitution et des produits d'addition. L'atome de brome, par suite de sa position allylique dans les bromures de substitution, est très mobile ; lorsqu'il est sollicité, il quitte la molécule en y créant une charge positive (ion carbonium). La structure nouvelle est stabilisée par résonance de ses formes limites :

$$R—CH=CH—\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow R—\overset{+}{C}H—CH=CH_2$$

L'attaque et le remplacement de l'halogène par des réactifs riches en électrons s'effectue selon un mécanisme de substitution nucléophile SN_2 ou SN_1 selon que l'on passe ou non par un état de transition. C'est ainsi que nous avons pu le remplacer par les ions CH_3COO^-, OH^-, CN^-. Nous avons également utilisé ces bromures allyliques à la synthèse de carbures polyinsaturés à longue chaîne hydrocarbonée, soit par réaction de GRIGNARD, soit par réaction de FRIEDEL et CRAFTS. Devant la difficulté de préparer les magnésiens des bromures allyliques par suite de la réaction de duplication, nous avons préféré les faire réagir sur d'autres magnésiens aliphatiques.

Lorsque l'atome de brome est en α d'un système diénique, c'est en particulier le cas du bromo-1 pentadiène-2,4 et du dibromo-1,6 hexadiène-2,4, par condensation du bromure avec l'anhydride maléique, hydrolyse et estérification interne, on obtient la lactone correspondante.

Les produits d'addition sont de deux sortes :
— les dibromures que nous avons transformés en acétates et en alcools ;

— les produits d'addition C_1 qui, par hydrolyse au nitrate d'argent et coupure à la potasse alcoolique, conduisent aux α amino-alcools.

B. - BROMURES DE SUBSTITUTION

1° Préparation des alcools

Nous avons obtenu les alcools par hydrolyse à la baryte aqueuse des acétates correspondants, préparés par action sur le bromure de l'acétate de sodium fondu en présence d'acide acétique anhydre.

Partie expérimentale.

Acétylation :

0,5 mole de bromure sont introduits dans un ballon de 500 cm³ contenant 50 g d'acétate de sodium fondu et 200 cm³ d'acide acétique glacial. Après chauffage d'une heure à 120°, on verse le contenu du ballon dans un litre d'eau ; on décante la couche surnageante et on lui joint l'éther utilisé pour extraire la phase aqueuse. Cette solution éthérée est neutralisée avec précaution par une solution de carbonate de soude diluée (on termine la neutralisation au bicarbonate pour éviter toute hydrolyse).

Par distillation, après séchage sur carbonate de potassium, on obtient l'acétate avec un rendement de 80 %.

Hydrolyse :

Nous avons utilisé la baryte aqueuse : à 0,4 mole d'acétate on ajoute un excès de baryte hydratée (0,3 mole) et 200 cm³ d'eau. Après chauffage d'une heure au bain-marie on décante la couche organique à laquelle on joint l'éther ayant servi à extraire la couche aqueuse. Après séchage sur carbonate de potassium, on obtient l'alcool, moins mobile que l'acétate.

Nous avons traité successivement les bromures suivants : le bromo-1 hexadiène-2,5, le dibromo-1,6 hexadiène-2,4, le bromo-1

pentadiène-2,4, le bromo-1 phényl-3 propène-2, le bromo-1 pentène-2 yne-4, le (bromo méthyl)-2 méthyl-3 butadiène-1,3 et le bromo-4 hexène-1 yne-5.

Bromo-1 hexadiène-2,5

Acétate de l'hexadiène-2,5 ol-1 :

$$CH_3COOCH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$$

Il est obtenu à partir du bromo-1 hexadiène-2,5.

Ses constantes physiques sont :

Eb_{11} : 68° C ; n_d^{20} : 1,4615 ; d_4^{20} : 0,958

R.M. calculée 39,87 ; trouvée 40,12 ; exaltation 0,25.

Poids moléculaire déterminé par saponification :

calculé 98 ; trouvé 95

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

éthylénique : 3.120 cm^{-1}, 1.665 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.
ester : 1.730 cm^{-1} ; acétate : 1.240 cm^{-1}.

Hexadiène-2,5 ol-1 :

$$CH_2=CH—CH_2—CH=CH—CH_2OH$$

Eb_{10} : 66° C ; n_d^{20} : 1,4600 ; d_4^{20} : 0,877

R.M. calculée 30,50 ; trouvée 30,60 ; exaltation 0,1.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

éthylénique : 3.120 cm^{-1}, 1.660 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.
alcool primaire : 3.380 cm^{-1}.

Dibromo-1,6 hexadiène-2,4

Diacétate d'hexadiène-2,4 diol-1,6 :

$$CH_3COOCH_2—CH=CH—CH=CH—CH_2COOCH_3$$

Eb_6 : 135° C ; fusion : 27°

Poids moléculaire déterminé par saponification :

calculé 198 ; trouvé 193

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

système diénique conjugué : 1.620 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}.
ester : 1.740 cm^{1-} ; acétate : 1.230 cm^{-1}.

Hexadiène-2,4 diol-1,6 :

A été obtenu par Prévost (79).

$$CH_2OH—CH=CH—CH=CH—CH_2OH$$

Fusion : 104,5° C.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

système diénique conjugué : 3.120 cm^{-1}, 1.620 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

fonction alcool primaire : 3.370 cm^{-1}.

Bromo-1 pentadiène-2,4

Acétate de pentadiène-2,4 ol-1 :

$$CH_2=CH—CH=CH—CH_2OCOCH_3$$

Eb_{37} : 73° C ; n_d^{20} : 1,4600 ; d_4^{20} : 0,960

R.M. calculée 35,25 ; trouvée 35,94 ; exaltation 0,69.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

système diénique conjugué : 3.100 cm^{-1}, 1.620 cm^{-1}, 1.600 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

ester : 1.730 cm^{-1} ; acétate : 1.230 cm^{-1}.

Pentadiène-2,4 ol-1 :

$$CH_2=CH—CH=CH—CH_2OH$$

Eb_{12} : 50,5° C ; n_d^{20} : 1,4770 ; d_4^{20} : 0,882

R.M. calculée 25,88 ; trouvée 26,90 ; exaltation 1,02.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

système diénique conjugué : 3.100 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

alcool primaire : 3.380 cm^{-1}.

Bromo-1 phényl-3 propène-2

Phényl-3 propène-2 ol-1 :

$$C_6H_5—CH=CH—CH_2OH$$

Eb_{760} : 258° C ; fusion : 34° C

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

double liaison interne : 1.660 cm^{-1}.

alcool primaire : 3.390 cm^{-1}.

Ces constantes sont en bon accord avec celles données par VERLEY (97).

Bromo-1 pentène-2 yne-4

Acétate de pentène-2 yne-4 ol-1 :

$$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH \quad CH_2OCOCH_3$$

Cet acétate contient également l'acétate de pentène-1 yne-4 ol-3 : $CH{\equiv}C{-}CH(OCOCH_3){-}CH{=}CH_2$ provenant du bromo-3 pentène-1 yne-4 non transposé.

Ses constantes physiques sont :

Eb_{27} : 68-69° C ; n_d^{20} : 1,4750 ; d_4^{20} : 0,975

R.M. calculée 33,721 ; trouvée 35,15 ; exaltation 1,43

Poids moléculaire déterminé par saponification :

calculé 124 ; trouvé 119

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

éthylénique : 1.610 cm^{-1}.

ester : 1.750 cm^{-1} ; acétate : 1.230 cm^{-1}.

Nous trouvons également les bandes éthyléniques bout de chaîne : 3.100 cm^{-1}, 1.650 cm^{-1}, 920 cm^{-1} dues à l'acétate de pentène-1 yne-4 ol-3.

Pentène-2 yne-4 ol-1 :

$$CH{\equiv}C{-}CH{=}CH{-}CH_2OH$$

A été préparé par HAYNES et HEILBRON (45).

Contient environ 20 % de pentène-1 yne-4 ol-3.

Eb_{21} : 73° C ; n_1^{20} : 1,4890 ; d_4^{20} : 0,943

R.M. calculée 24,346 ; trouvée 25,08 ; exaltation 0,73.

Son spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

éthylénique : 1.630 cm^{-1}, 1.600 cm^{-1}.

alcool primaire : 3.400 cm^{-1}.

Nous trouvons également des bandes éthyléniques bout de chaîne : 3.120 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 920 cm^{-1}, dues au pentène-1 yne-4 ol-3.

(Bromo-méthyl)-2 méthyl-3 butadiène-1,3

Acétate d'hydroxyméthyl-2 méthyl-3 butadiène-1,3 :

$CH_2{=}C(CH_2OCOCH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$

Eb_{18} : 72° C ; n_d^{20} : 1,4767 ; d_4^{20} : 0,985

R.M. calculée 39,87 ; trouvée 40,14 ; exaltation 0,27.

Poids moléculaire déterminé par saponification :
calculé 140 ; trouvé 135

Son spectre infrarouge (n° 30) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

système diénique conjugué : 3.100 cm^{-1}, 1.630 cm^{-1}, 1.615 cm^{-1}, 1.600 cm^{-1}, 900 cm^{-1}.

ester : 1.730 cm^{-1} ; acétate : 1.230 cm^{-1}.

Bromo-4 hexène-1 yne-5

Acétate d'hexène-1 yne-5 ol-4 :

$CH{\equiv}C{-}CH(OCOCH_3){-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

Eb_{14} : 79° C ; n_d^{20} : 1,4780 ; d_4^{20} : 1,001

R.M. calculée 38,34 ; trouvée 38,98 ; exaltation 0,64.

Poids moléculaire déterminé par saponification :
calculé 138 ; trouvé 135

Son spectre infrarouge (n° 31) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.300 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

éthylénique : 3.120 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.

ester : 1.720 cm^{-1} ; acétate : 1.230 cm^{-1}.

2° **Réactions de Grignard sur les bromures**

Les bromures peuvent se prêter à deux réactions suivant qu'ils sont opposés à un magnésien RMgBr, ou qu'à leur magnésien on oppose un réactif antagoniste ; notons que la formation du magnésien R'MgBr d'un bromure allylique R'Br est très difficile même à basse température, et que l'on obtient par duplication de ce bromure un carbure R'—R'.

Les bromures utilisés pour ces réactions de Grignard sont :

— le bromo-1 hexadiène-2,5,

— le bromo-1 pentadiène-2,4.

a) *Réaction sur un magnésien :*

Nous avons opposé au bromure d'éthyl magnésium le bromo-1 hexadiène-2,5. On utilise pour cela l'appareillage et les méthodes classiques. On obtient l'éthyl-1 hexadiène-2,5 :

$$C_2H_5—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$$

Ce carbure contient environ 10 % d'éthyl-3 hexadiène-1,5 :

$$CH_2=CH—CH(C_2H_5)—CH_2—CH=CH_2$$

dû au bromo-3 hexadiène-1,5.

Les constantes physiques de l'éthyl-1 hexadiène-2,5 sont :

Eb_{760} : 74° C ; n_d^{20} : 1,4302 ; d_4^{20} : 0,752

R.M. calculée 38,21 ; trouvée 37,80 ; exaltation 0,41.

Son spectre infrarouge (n° 32) présente les bandes d'absorption caractéristiques :

éthyléniques : 3.100 cm^{-1}, 1.830 cm^{-1}, 1.660 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.

b) *Condensation de la méthyléthylcétone sur le magnésien du bromo-1 hexadiène-2,5.*

La formation du magnésien du bromo-1 hexadiène-2,5 est faite à — 10° C, quant à la condensation du dérivé carbonylé elle est conduite à température ambiante. On obtient le méthyl-1 éthyl-1 heptadiène-3,6 ol-1 :

$$C_2H_5—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}(CH_3)—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$$

Eb_{775} : 72-74° C ; n_d^{20} : 1,4658 ; d_4^{20} : 0,866

R.M. calculée 48,97 ; trouvée 49,22 ; exaltation 0,25.

Rendement : 25 %.

Son spectre infrarouge (n° 33) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

éthylénique : 3.080 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 1.630 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

alcool tertiaire : 3.450 cm^{-1}.

Le rendement très faible s'explique par la formation du dodécatétraène-1,4,8,11 :

$$CH_2=CH—CH_2—CH=CH—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$$

par duplication du bromo-1 hexadiène-2,5. Quelles que soient les conditions opératoires, il est impossible d'éviter cette réaction secondaire.

Les constantes physiques de ce carbure sont :

Eb_5 : 56-58° C ; n_d^{20} : 1,4689 ; d_4^{20} : 0,804

R.M. calculée 55,75 ; trouvée 56,43 ; exaltation 0,68.

Son spectre infrarouge (n° 34) présente les bandes d'absorption caractéristiques :

éthyléniques : 3.100 cm^{-1}, 1.660 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.

c) *Duplication :*

Par duplication d'un bromure R—CH=CH—CH_2Br (I), il est possible d'obtenir un mélange de 4 carbures. Par transposition allylique, nous avons à côté du bromure de départ, le bromure transposé R—CHBr—CH=CH_2 (II). En présence de magnésium, nous aurons donc les organo-magnésiens :

R—CH=CH—CH_2MgBr (III)

R—CH(MgBr)—CH=CH_2 (IV)

L'attaque nucléophile du magnésien (III) par les bromures (I) et (II) donne respectivement les carbures :

R—CH=CH—CH_2—CH_2—CH=CH—R

R—CH=CH—CH_2

R—CH(—CH_2)—CH=CH_2

L'attaque de (IV) par les bromures (I) et (II) conduit aux carbures :

R—CH(—CH_2—CH=CH—R)—CH=CH_2

et

R—CH(—CH=CH_2)—CH=CH_2

Partie expérimentale.

Par duplication du bromo-1 hexadiène-2,5 nous n'avons pu isoler qu'un seul carbure : le dodécatétraène-1,4,8,11 dont nous avons donné les constantes page 115.

Avec le bromo-1 pentadiène-2,4 nous avons identifié deux carbures :

— le décatétraène-1,3,7,9

CH_2=CH—CH=CH—CH_2—CH_2—CH=CH—CH=CH_2

qui se forme en majorité (90 % des carbures obtenus) ;

— le divinyl-1,1 hexadiène-3,5

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2$$
$$|$$
$$CH_2{=}CH{-}CH{-}CH{=}CH_2$$

La séparation de ces deux carbures a été faite par distillation.

Les constantes physiques de ces carbures sont :

— divinyl-1,1 hexadiène-3,5

Eb_{27} : 70-71° C ; n_d^{20} : 1,4753 ; d_4^{20} : 0,790

R.M. calculée 46,51 ; trouvée 47,77 ; exaltation 1,26.

Son spectre infrarouge (n° 35) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

éthylénique : 3.120 cm^{-1}, 1.630 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

système diénique conjugué : 1.610 cm^{-1}.

— décatétraène-1,3,7,9

Eb_{27} : 76° C ; n_d^{20} : 1,4928 ; d_4^{20} : 0,810

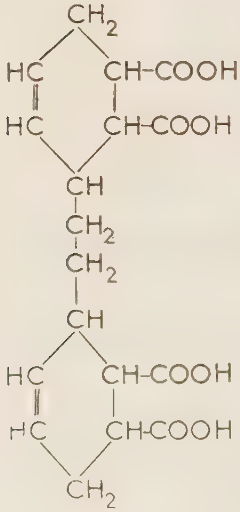
R.M. calculée 46,51 ; trouvée 48,10 ; exaltation 1,59.

Son spectre infrarouge présente les bandes à 3.100 cm^{-1}, 1.600 cm^{-1} caractéristiques du système diénique conjugué.

Structure diénique conjuguée du décatétraène-1,3,7,9 :

La double structure diénique conjuguée est nettement établie par condensation du carbure avec l'anhydre maléique dans le benzène.

Après les traitements habituels et cristallisation dans l'eau, on obtient l'acide :



fusion : 198° C.

Poids moléculaire déterminé par acidimétrie :

calculé 366 ; trouvé 370

3° Réaction de Friedel et Crafts

Nous avons condensé le bromo-1 hexadiène-2,5 et le bromo-1 pentadiène-2,4 sur le benzène en présence de Cl_3Al.

Partie expérimentale.

Le mode opératoire est celui décrit par Colonge (21).

Dans un ballon contenant 190 g de benzène sec et 5 g de $AlCl_3$, on ajoute en une heure, à une température comprise entre 15 et 20° C, le mélange de 30 g de benzène et 20 g de bro-

mure ; l'agitation est maintenue pendant toute la durée de la réaction. Après les traitements habituels, on obtient les produits correspondants. Reste dans le ballon un résidu résineux important.

1° *Phényl-1 hexadiène-2,5 :*

$$C_6H_5—CH_2—CH=CH—CH_2—CH=CH_2$$

est obtenu à partir du bromo-1 hexadiène-2,5.

Ses constantes physiques sont :

$Eb_{4.5}$: 94° C ; n_d^{20} : 1,5296 ; d_4^{20} : 0,935

R.M. calculée 53,08 ; trouvée 52,150 ; exaltation 0,93.

Rendement : 26 % par rapport au bromure.

Son spectre infrarouge présente les bandes caractéristiques :

éthyléniques : 3.120 cm^{-1}, 1.660 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

2° *Phényl-1 pentadiène-2,4 :*

$$C_6H_5—CH_2—CH=CH—CH=CH_2$$

est obtenu à partir du bromo-1 pentadiène-2,4.

Ses constantes physiques sont :

Eb_3 : 67° C ; n_d^{20} : 1,5995 ; d_4^{20} : 0,991

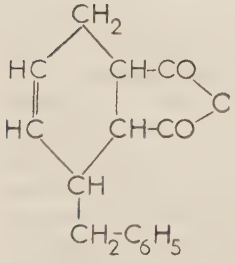
R.M. calculée 48,46 ; trouvée 49,65 ; exaltation 1,19.

Rendement : 23 %.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques :

système diénique conjugué : 3.100 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1},

910 cm^{-1}.



La structure diénique conjuguée est mise en évidence par formation d'un adduct avec l'anhydride maléique. Par cristallisation du produit formé dans l'essence 40-60° C, on obtient l'anhydride benzyl-2 Δ-3 tétrahydrophtalique :

Poids moléculaire déterminé par acidimétrie :

calculé : 242 ; trouvé : 238

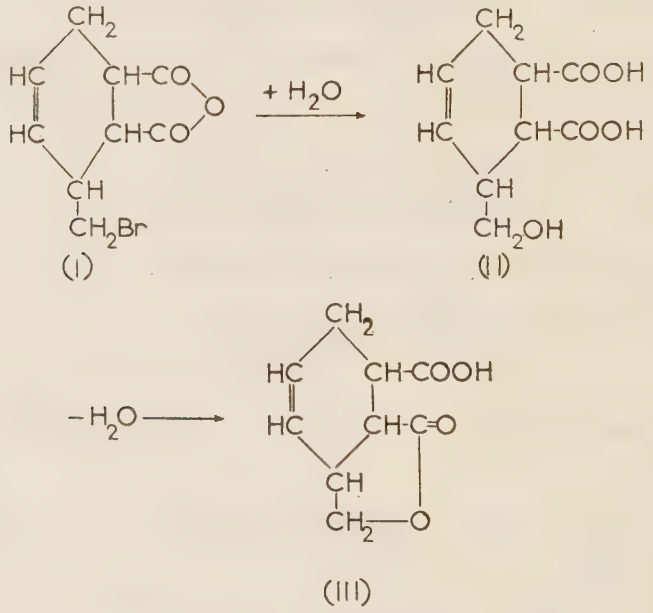
Fusion : 131° C.

4° **Synthèse de lactones :**

Sont obtenues par estérification interne : élimination d'une molécule d'eau entre une fonction acide et un groupement oxhydrile situés en α dans une même molécule.

La condensation de l'anhydride maléique sur un bromure diénique conjugué, conduit à un anhydride qui, hydrolysé, donne la lactone correspondante ; ainsi, avec le bromo-1 pentadiène-2,4, on obtient l'anhydride de (bromo-méthyl)-2 Δ-3 tétrahydrophtalique (I), celui-ci par hydrolyse alcaline donne le composé (II) qui s'estérifie instantanément et donne la lactone (III) :

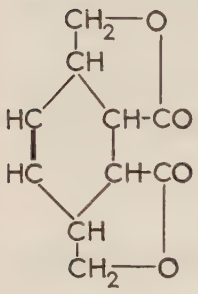
Nous avons préparé les lactones correspondant au dibromo-1,6 hexadiène-2,4 et au bromo-1 pentadiène-2,4, seuls bromures diéniques conjugués obtenus par substitution.



Partie expérimentale.

La condensation de l'anhydride maléique sur le bromure diénique conjugué est faite à la température d'ébullition du benzène suivant la méthode habituelle. La réaction terminée, le benzène est chassé sous vide, le résidu solide est traité à l'ébullition par une solution à 50 % de carbonate de soude dans l'eau (2 molécules de carbonate sont nécessaires pour une molécule d'anhydride). L'hydrolyse terminée (marquée par la dissolution complète de l'anhydride), la solution alcaline après traitement au charbon actif à chaud est légèrement acidifiée à l'acide chlorhydrique ; la lactone précipite alors sous forme de flocons blancs.

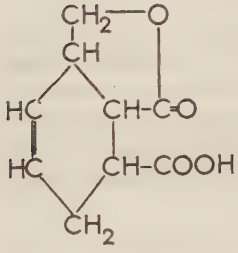
1) *Dilactone de l'acide dihydroxyméthyl-3,6 Δ-4 dicarboxilique-1,2 :*



La formation de l'adduct décrit page 47 nécessite une ébullition prolongée dans le benzène, comprise entre 5 heures et 5 heures et demie ; l'hydrolyse est également difficile : 3 heures d'ébullition dans la solution de carbonate de soude sont nécessaires.

Par cristallisation dans l'eau, on obtient la dilactone de l'acide dihydroxyméthyl-3,6, Δ-4 dicarboxylique-1,2 sous forme d'aiguilles de point de fusion 158° C.

2) *Lactone de l'acide hydroxyméthyl-3 Δ-4 dicarboxylique-1,2 :*



est obtenue à partir du bromo-1 pentadiène-2,4.

Par cristallisation dans l'eau donne des aiguilles qui fondent à 174° C.

Poids moléculaire déterminé par acidimétrie 183 (théorique 182).

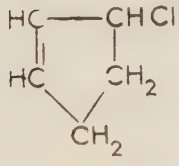
Son spectre infrarouge (n° 36) présente les bandes d'absorption caractéristiques :

CO de la fonction acide ..... 1.695 cm^{-1}, 1.680 cm^{-1}

CO de la lactone.. 1.745 cm^{-1}

5° **Nitrile**

Avec les cyanures alcalins, les composés allyliques, tel le chlorure de cyclopentényle (29) :



ne conduisent qu'à des rendements modérés (de l'ordre de 20 %). La solvolyse devenant prépondérante, il est alors préférable d'avoir recours au cyanure cuivreux, selon l'exemple fourni par la cyanuration du chlorure d'allyle (81) et dont le rendement est de 85 %.

Partie expérimentale.

Dans un ballon de 500 cm^3 muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux terminé par un piège à chlorure de calcium, on met 0,6 mole de cyanure cuivreux sec (séché pendant 72 heures dans un four réglé à 110° C), 0,5 mole de bromure fraîchement distillé et 100 cm^3 de benzène anhydre. On chauffe au bain-marie pendant 6 heures en maintenant l'agitation pendant toute la durée de la réaction. Le benzène est ensuite chassé et le nitrile rectifié sous vide.

Cyano-1 hexadiène-2,5 :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2CN$$

est obtenu à partir du bromo-1 hexadiène-2,5.

Ses constantes physiques sont :

$$Eb_{6-7} : 44\text{-}45^\circ\ C\ ;\ n_d^{20} : 1{,}4589\ ;\ d_4^{20} : 0{,}880$$

R.M. calculée 33,33 ; trouvée 33,23 ; exaltation 0,1.

Rendement par rapport au bromure : 49 %.

Son spectre infrarouge (n° 37) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

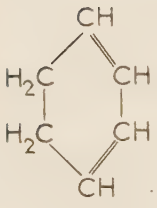
éthylénique : 3.090 cm^{-1}, 1.655 cm^{-1}, 1.630 cm^{-1}, 915 cm^{-1}.

nitrile : 2.245 cm^{-1}.

5° Action du zinc sur le dibromo-1,6 hexadiène-2,4

Nous avons vu que deux atomes de brome vicinaux sont enlevés par action du zinc dans l'éthanol ou le butanol normal avec apparition d'une double liaison. Lorsque les deux atomes de brome sont chacun au bout d'une chaîne carbonée, il y a également déshalogénation avec cyclisation. Ainsi, l'action du zinc dans l'éthanol sur le dibromo-1,6 hexadiène-2,4 : $CH_2Br{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2Br$, conduit à deux carbures :

— le cyclohexadiène-1,3, par fermeture de la chaîne hydrocarbonée :



— l'hexadiène—1,5 par déshalogénation et transposition rétro-allylique.

Partie expérimentale.

Le mode opératoire est celui décrit page 59. L'azéotrope carbures-alcool qui distille, est lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer l'alcool ; on sèche sur carbonate de potassium.

Par distillation fractionnée, on sépare les deux carbures.

— *Hexadiène-1,5 :*

Ses constantes ont été données page 20.

Rendement : 50 %.

— *Cyclohexadiène-1,3 :*

Ses constantes physiques sont :

$$Eb_{760} : 80{,}5^\circ\ C\ ;\ n_d^{20} : 1{,}4740\ ;\ d_4^{20} : 0{,}838$$

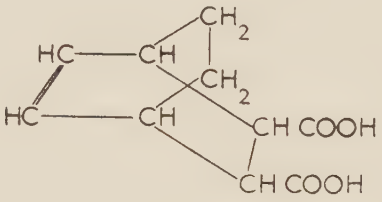
R.M. calculée 26,774 ; trouvée 26,830 ; exaltation 0,056

Rendement : 40 %.

On est frappé dans l'examen du spectre infrarouge (n° 38) par la faiblesse de la bande à 1.600 cm^{-1} caractéristique d'un système diénique conjugué.

La structure diénique conjuguée est mise en évidence par formation d'un adduct avec l'anhydride maléique. On obtient l'acide bicyclo (2,2,2) octène-4 dioïque-1,2 :

Fond à 113° C.



Poids moléculaire déterminé par acidimétrie : 199 (théorique 196).

Son spectre infrarouge (n° 39) présente les bandes d'absorption caractéristiques des CO de la fonction acide : 1.780 cm^{-1}, et de la double liaison : 1.680 cm^{-1}.

C. - DIBROMURES D'ADDITION

Nous avons préparé les alcools par hydrolyse à la baryte aqueuse des acétates correspondants.

1° Acétylation

L'acétylation d'un dibromure R—CHBr –CH_2Br n'est pas totale, on obtient un bromo-acétate R—CHBr—CH_2OCOCH_3 et un diacétate R—$CH(OCOCH_3)$—CH_2OCOCH_3. Les rendements en bromo-acétates sont en général supérieurs à ceux des diacétates,

malgré un temps de réaction prolongé. Le dibromo-1,2 phényl-3 propane ne conduit qu'à l'acétate de bromo-2 phényl-3 propane ol-1 :

$$C_6H_5—CH_2—CHBr—CH_2OCOCH_3$$

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans les tableaux suivants (tableaux 12 et 13) :

TABLEAU 12

Dibromures	Acétates obtenus	Eb	n_d^{20}	d_4^{20}	R.M.		Brome %	
					calc.	exp.	Br_c	BrT
Dibromo-1,2 hexène-5	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2OCOCH_3$	42° C sous 1 mm	1,4905	1,331	48,1	48,3	36,4	36,08
	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CHOCOCH_3-CH_2OCOCH_3$	102° C sous 0,5 mm	1,4748	1,10	51,40	51,10		
Dibromo-1,2 phényl-3 propane	$C_6H_5-CH_2-CHBr-CH_2OCOCH_3$	128° C sous 4 mm	1,5640	1,414	58,826	59,115	31,13	30,5
Dibromo-1,2 pentyne-4	$CH\equiv C-CH_2-CHBr-CH_2OCOCH_3$	74° C sous 16 mm	1,4903	1,394	41,95	42,50	39,02	38,2
	$CH\equiv C-CH_2-CHOCOCH_3-CH_2OCOCH_3$	108° C sous 18 mm	1,4718	1,144	45,09	45,020		
Dibromo-1,2 hexyne-5	$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2OCOCH_3$	66-67° C sous 3 mm	1,5181	1,415	46,57	46,92	36,52	36,1
	$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CHOCOCH_3-CH_2OCOCH_3$	93° C sous 2 mm	1,4612	1,09	49,70	49,87		

TABLEAU 13

BANDES D'ABSORPTION INFRAROUGE CARACTÉRISTIQUES

Acétates	Ethyléniques	Ester	Acétate	Spectres
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2OCOCH_3$	3.100 cm^{-1} - 1.640 cm^{-1} - 920 cm^{-1}	1.745 cm^{-1}	1.230 cm^{-1}	
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CHOCOCH_3-CH_2OCOCH_3$	3.120 cm^{-1} - 1.640 cm^{-1} - 920 cm^{-1}	1.740 cm^{-1}	1.230 cm^{-1}	
	Acétyléniques vrais	Ester	Acétate	
$CH\equiv C-CH_2-CHBr-CH_2OCOCH_3$	3.320 cm^{-1} - 2.120 cm^{-1}	1.750 cm^{-1}	1.240 cm^{-1}	
$CH\equiv C-CH_2-CHOCOCH_3-CH_2OCOCH_3$	3.320 cm^{-1} - 2.120 cm^{-1}	1.750 cm^{-1}	1.245 cm^{-1}	
$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2OCOCH_3$	3.320 cm^{-1} - 2.120 cm^{-1}	1.740 cm^{-1}	1.240 cm^{-1}	40
$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CHOCOCH_3-CH_2OCOCH_3$	3.300 cm^{-1} - 2.120 cm^{-1}	1.740 cm^{-1}	1.240 cm^{-1}	

2° **Hydrolyse**

Est effectuée à la baryte aqueuse suivant le mode operatoire décrit page 109.

Les rendements sont de l'ordre de 80 %.

Bromo-2 hexène-5 ol-1 :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_2OH$$

est obtenu à partir de l'acétate de bromo-2 hexène-5 ol-1.

Ses constantes physiques sont :

$Eb_{3,5}$: 54° C ; n_d^{20} :1,5001 ; d_4^{20} : 1,348

R.M. calculée 38,84 ; trouvée 39,06 ; exaltation 0,22.

BrT : 44,2 (théorique 44,6).

Son spectre infrarouge (n° 41) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

éthylénique : 3.120 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 920 cm^{-1}.

alcool primaire : 3.370 cm^{-1}.

Hexène-5 diol-1,2 :

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_2OH$$

Est obtenu à partir du diacétate d'hexène-5 diol-1,2.

Fond à 102° C.

Son spectre infrarouge présente les mêmes bandes caractéristiques que le précédent.

Bromo-2 pentyne-4 ol-1 :

$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CHBr{-}CH_2OH$$

Est obtenu à partir de l'acétate de bromo-2 pentyne-4 ol-1.

Eb_{13} : 64° C ; n_d^{20} : 1,4828 ; d_4^{20} : 1,394

R.M. calculée 32,58 ; trouvée 33,32 ; exaltation 0,74

BrT : 48,7 (théorique 49,08).

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}.

alcool primaire : 3.400 cm^{-1}.

Pentyne-4 diol-1,2 :

$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_2OH$$

Est obtenu à partir du diacétate de pentyne-4 diol-1,2.

Fond à 92° C.

Son spectre infrarouge présente les mêmes bandes d'absorption caractéristiques que le bromo-2 pentyne-4 ol-1.

Bromo-2 hexène-1 yne-5 :

$$CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CBr{=}CH_2$$

Nous n'avons pas pu obtenir le bromo-2 hexyne-5 ol-1 attendu ; celui-ci se déshydrate en présence d'un excès de baryte, et conduit au bromo-2 hexène-1 yne-5 par une réaction d'élimination.

Ses constantes physiques sont :

Eb_{14} : 39-40° C ; n_d^{20} : 1,4948 ; d_4^{20} : 1,320

R.M. calculée 35,2 ; trouvée 35,04 ; exaltation 0,16.

BrT : 50,1 (théorique 50,31).

Le brome n'étant pas saponifiable, on peut conclure à la nature vinylique de celui-ci.

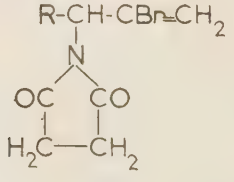
Son spectre infrarouge (n° 42) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

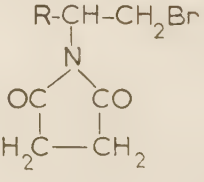
éthylénique : 3.120 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 895 cm^{-1}.

D. - PRODUITS D'ADDITION C_1 : AMINO-ALCOOLS

On peut considérer deux sortes de produits d'addition suivant la position du brome dans la chaîne hydrocarbonée (fixé ou non à un carbone éthylénique) :



(I)



(II)

Les composés de la forme (II) conduisent aux α amino-alcools $R—CH(NH_2)—CH_2OH$ par deux opérations successives :

— Hydrolyse au nitrate d'argent hydroalcoolique, qui permet de remplacer l'atome de brome par le groupement OH.

— Saponification à la potasse alcoolique, qui libère la fonction amine par élimination du succinate de potassium.

Quant aux composés de la forme (I), ils conduisent aux amines α bromées $R—CH(NH_2)—CBr=CH_2$, par suite de la nature vinylique du brome qui l'empêche d'être hydrolysé.

Nous n'avons pu éviter la réaction secondaire due à la présence de l'éthanol, qui donne en même temps que les amino-alcools, les éther-oxydes correspondants :

$$R—CH(NH_2)—CH_2OC_2H_5$$

Partie expérimentale.

Mode opératoire :

10 g de produit d'addition sont traités par une solution N/10 de nitrate d'argent dans l'éthanol à 50 %. On chauffe à reflux pendant une heure. Le bromure d'argent formé est éliminé par filtration, le filtrat est concentré sous vide ; on y ajoute alors un léger excès de potasse N/2 dans l'éthanol à 50 %. Après deux heures d'ébullition, le succinate de potassium est éliminé par filtration. La solution alcoolique est traitée 4 à 5 fois par de l'éther pour extraire le maximum d'amino-alcool, malgré tout on ne peut éviter des pertes importantes dues à la grande solubilité de l'amino-alcool dans la phase hydro-alcoolique. Les solutions éthérées sont réunies, lavées deux fois avec le minimum d'eau pour éliminer l'alcool dissous. On sèche sur carbonate de potassium. L'éther est ensuite chassé, et l'amino-alcool distillé sous vide.

Les composés de la forme (I) sont traités directement par la potasse alcoolique puisque le nitrate d'argent est sans action sur l'halogène.

Résultats expérimentaux.

Amino-2 hexène-5 ol-1 :

$$CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH(NH_2)—CH_2OH$$

Est obtenu à partir du succinimido-2 bromo-1 hexène-5.

Ses constantes physiques sont :

$Eb_{1,5}$: 80-81° C ; n_d^{20} : 1,4595 ; d_4^{20} : 0,912

R.M. calculée 34,40 ; trouvée 34,50 ; exaltation 0,1.

N.T. : 11,5 (théorique 12,17).

Rendement : 29 %.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

éthylénique : 3.100 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

alcool primaire : 3.370 cm^{-1}.

amine : 3.500 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}.

Nous avons également une bande à 1.100 cm^{-1} caractéristique du groupement éther-oxyde OC_2H_5.

Amino-2 diméthyl-2,3 butène-3 ol-1 :

$$CH_2OH—C(CH_3)(NH_2)—C(CH_3)=CH_2$$

Est obtenu à partir du succinimido-2 bromo-1 diméthyl-2,3 butène-3.

Ses constantes physiques sont :

$Eb_{2,5}$: 40° C ; n_d^{20} : 1,4515 ; d_4^{20} : 0,900

R.M. calculée 34,4 ; trouvée 34,436 ; exaltation 0,036.

N.T. : 11,45 (théorique 12,17).

Rendement : 25 %.

Son spectre infrarouge (n° 43) présente les mêmes bandes d'absorption que l'amino-2 hexène-5 ol-1.

Amino-2 pentyne-4 ol-1 :

$$CH\equiv C—CH_2—CH(NH_2)—CH_2OH$$

Est obtenu à partir du succinimido-2 bromo-1 pentyne-4.

Ses constantes physiques sont :

Eb_2 : 60° C ; n_d^{20} : 1,4615 ; d_4^{20} : 0,955

R.M. calculée 28,235 ; trouvée 28,466 ; exaltation 0,231.

N.T. : 13,3 (théorique 14,14).

Rendement : 28 %.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.300 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

Les bandes correspondant aux fonctions amine et alcool sont mal résolues dans la région 3.500 cm^{-1} - 3.350 cm^{-1}.

Amino-2 éthoxy-1 phényl-3 propane :

$$C_6H_5—CH_2—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_2OC_2H_5$$

Est obtenu à partir du succinimido-2 bromo-1 phényl-3 propane.

Nous n'avons pu, dans ce cas, obtenir l'amino-alcool.

Ses constantes physiques sont :

Eb_2 : 93° C ; n_d^{20} : 1,5330 ; d_4^{20} : 1,020

R.M. calculée 54,462 ; trouvée 54,450 ; exaltation 0,01.

N.T. : 7,1 (théorique 7,82).

Rendement : 48 %.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

amine : 3.500 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}.

éther-oxyde : 1.100 cm^{-1}.

Amino-1 bromo-2 méthyl-3 pentène-2 :

$$\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}—CBr=C(CH_3)—C_2H_5$$

Est obtenu à partir du succinimido-1 bromo-2 méthyl-3 pentène-2.

Il a pour constantes physiques :

Eb_2 : 39° C ; n_d^{20} : 1,4915 ; d_4^{20} : 1,260

R.M. calculée 40,63 ; trouvée 40,94 ; exaltation 0,31.

N.T. : 7,1 (théorique 7,85).

Rendement : 19 %.

Son spectre infrarouge (n° 44) présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

éthylénique : 1.650 cm^{-1}.

amine : 3.400 cm^{-1}, 1.620 cm^{-1}.

Amino-3 bromo-2 hexadiène-1,5 :

$$CH_2=CBr—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH=CH_2$$

Est obtenu à partir du succinimido-3 bromo-2 hexadiène-1,5.

Il a pour constantes physiques :

$Eb_{0,8}$: 53-54° C ; n_d^{20} : 1,5102 ; d_4^{20} : 1,340

R.M. calculée 40,161 ; trouvée 39,29 ; exaltation : 0,87.

N.T. : 7,25 (théorique 7,95).

Rendement : 22 %.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

éthylénique : 3.100 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

amine : 3.400 cm^{-1}, 1.620 cm^{-1}.

Amino-2 bromo-1 hexène-1 yne-5 :

$$CHBr{=}C(NH_2){-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$$

Est obtenu à partir du succinimido-2 bromo-1 hexène-1 yne-5.

Il a pour constantes physiques :

Eb_4 : 129° C ; n_d^{20} : 1,5137 ; d_4^{20} : 1,348

R.M. calculée 38,626 ; trouvée 38,840 ; exaltation 0,214.

N.T. : 7,45 (théorique 8,04).

Rendement : 18 %.

Son spectre infrarouge présente les bandes d'absorption caractéristiques des fonctions suivantes :

acétylénique vraie : 3.320 cm^{-1}, 2.120 cm^{-1}.

éthylénique : 3.110 cm^{-1}, 1.640 cm^{-1}, 910 cm^{-1}.

amine : 3.400 cm^{-1}, 1.610 cm^{-1}.

CONCLUSION

Au cours de nos travaux, nous avons étudié l'action de la N bromosuccinimide et de la N bromophtalimide sur des carbures éthyléniques, acétyléniques et alléniques, aucun mémoire ne signalant l'action de N bromoimides sur des carbures acétyléniques et alléniques.

Nous avons été amenés à préparer un certain nombre de carbures présentant un ou deux méthylènes en α de l'insaturation.

Nous avons mis au point deux méthodes qui permettent d'obtenir avec de bons rendements l'hexatriène-1,2,5, l'hexadiène-1,2 yne-5 et leur isomère acétylénique : l'hexène-1 yne-5 et l'hexadiyne-1,5 (rendements de l'ordre de 50 %). Notons également la préparation du nonadiène-1,8 yne-4 qui était inconnue jusqu'alors.

L'action des N bromoimides sur ces carbures nous a conduit par deux mécanismes différents à des produits de substitution (mécanisme radicalaire) et des produits d'addition (mécanisme ionique). Nous avons montré expérimentalement que la substitution était plus facile en α d'une triple liaison qu'en α d'une double liaison ou d'un enchaînement allénique. Nous avons calculé les indices de valence libre des carbones en α de ces différentes insaturations. Nous avons trouvé :

I = N— 0,6056 pour un méthylène en α d'une triple liaison.

I = N— 0.6884 pour un méthylène en α d'un enchaînement allénique.

I = N— 0,6887 pour un méthylène en α d'une double liaison.

Ces valeurs confirment nos résultats.

Nous avons remarqué par ailleurs que l'encombrement stérique joue un rôle important et peut diminuer dans certains cas les différentes activités. La substitution peut être également gênée par la réactivité ionique de l'insaturation. Nous avons montré (chapitre III) que les atomes de carbone de l'enchaînement allénique présentent des charges électroniques très importantes

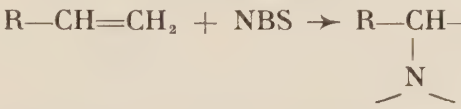
favorisant l'addition, ce qui semble expliquer l'absence totale de substitution sur le méthyl-3 pentadiène-1,2.

Deux sortes de produits d'addition ont été isolés :

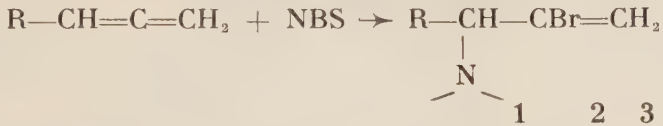
— des dibromures provenant d'addition de brome (rendement d'environ 5 %).

— des produits d'addition « C_1 » qui résultent de l'addition d'une molécule de N bromoimide sur l'insaturation (le brome portant la charge positive, l'azote la charge négative). L'addition se fait normalement suivant le diagramme de charge des différentes insaturations quand il n'y a pas d'empêchement stérique.

Pour une double liaison bout de chaîne :



Pour un enchaînement allénique, l'addition se fait sur la double liaison interne de celui-ci :



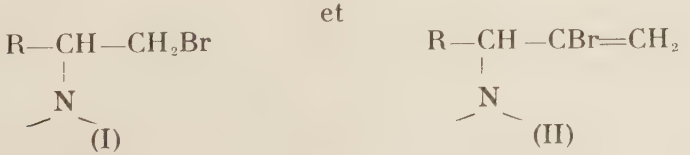
Le méthyl-3 pentadiène1,2 : $\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}=\overset{3}{C}(CH_3)—C_2H_5$

fait exception ; sur le carbone 3 déjà substitué par les groupements méthyl et éthyl l'ion succinimidyle trop volumineux ne peut venir se fixer. L'addition de cet ion se fera sur le carbone 1 positif, de charge beaucoup plus faible (+ 0,0202 sur le carbone 1, + 0,1322 sur le carbone 3), mais plus dégagé.

Bien que les charges π des carbones acétyléniques soient supérieures à celles portées par les carbones éthyléniques (0,0830 pour 0,0525), nous avons constaté que l'addition de la NBS sur le pentène-1 yne-4 et sur l'hexène-1 yne-5 se faisait préférentiellement sur la double liaison. N'ayant pu identifier les produits d'addition sur l'hexadiyne-1,5, nous pensons que les triples liaisons ont un comportement différent de celui des doubles liaisons ou de l'enchaînement allénique vis-à-vis de la NBS ou de la NBP.

Les produits d'addition « C_1 » constituent une voie d'accès aux α amino-alcools insaturés ou aux amines α bromées suivant que le brome dans la chaîne hydrocarbonée est vinylique ou ne l'est pas.

Ces produits répondent aux deux formules suivantes :



Les produits de la forme (I) conduisent aux α amino-alcools par hydrolyse à la potasse alcoolique. Quant aux produits de la forme (II), par suite de l'impossibilité d'hydrolyser le brome vinylique, ils permettent d'obtenir des amines α bromées.

Nous pensons avoir ainsi apporté une contribution aux mécanismes de formation et à la connaissance des produits de substitution allylique de carbures polyinsaturés, et surtout des produits d'addition et ouvert ainsi la voie à la synthèse d'amino-alcools.

BIBLIOGRAPHIE

(1) W.J. Bailey et C.R. Pfeifer. — *J. Org. Chem.*, 1955, **20**, 95.
(2) M.Z. Barakat et M.F.A. El Wahad. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 5731.
(3) L. Bateman, J.I. Cunneen, H.P. Koch. — *Nature*, 1949, **164**, 241.
(4) L. Bateman, J.I. Cunneen. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 936.
(5) E.A. Baude et E.S. Waight. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1116.
(6) L.J. Bellamy. — The Infra-red spectra of complex molecules. - John Wiley and Sons, New York, 1958.
(7) M. Bertrand. — *Thèse* Aix-Marseille, 1959.
(8) G.F. Bloomfield. — *J. Chem. Soc.*, 1944, 114.
(9) Hyp. J. Dauben, J.R. Layton et Mc. Coy. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4863.
(10) E. Bublitz, W.H. Johnson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 3150.
(11) M. Bouis. — *Ann. Chim.*, 1928, **9**, 406.
(12) Bourguel. — A. Willemart et R. Chaux, Les grandes fonctions de la Chimie organique. - Dunod, Paris, 1952, 96.
(13) J. Bredt et H. Hof. — *Berichte*, 1900, **33**, 23.
(14) E.R. Buchman et D.R. Howton. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 2517.
(15) R.E. Buckes, R.C. Johnson et W.J. Prost. — *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 55.
(16) Buu-Hoi. — *Ann. Chem.*, 1944, **556**, 1.
(17) Buu-Hoi et J. Lecocq. — *Comptes rendus*, 1946, **222**, 1441.
(18) A.I. Chastenstein. — *Usp. Khim.*, 1955, **24**, 377.
(19) G.E. Coates et L.E. Sutton. — *J. Chem. Soc.*, 1948, 1187.
(20) M. Cocordano. — A paraître au *Bull. Soc. Chim.*
(21) J. Colonge, Y. Infarnet. — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 1916.
(22) R.A. Corral, O.O. Orazi et J.D. Bonafede. — *An. Asoc. Quim. Argent.*, 1957, **45**, 151.
(23) F. Cortese. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 2266.
(24) C.A. Coulson. — *Proc. Roy. Soc.*, 1939, **169**, 413.
(25) F. Couturier et L. Meunier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1905, **33**, 454.
(26) L. Crombie. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 4338.
(27) L. Crombie. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2997.
(28) Hyp. J. Dauben, J.R. Layton, Mc. Coy. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4863.
(29) S. David, G. Dupont et C. Paquot. — *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 563.
(30) C. Djerassi. — *Chem. Rev.*, 1948, **43**, 271.
(31) G. Dupont. — *Chem. Abstr.*, 1948, 2574.
(32) G. Dupont et G. Ziegler. — *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 342.
(33) H.B. Dykstra, J.F. Lewis et C.E. Boord. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 3396.
(34) B.B. Elsener et E.R. Wallsgrove. — *J. Inst. Petroleum*, 1949, **35**, 259.
(35) P. Gallagher et Ch. Moureu. — *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **29**, 1009.
(36) M. Gaudemar. — *Ann. Chim.*, 1956, **13**, 161.
(37) M. Gaudemar. — *Thèse*, Paris, 1956.

(38) M. Gaudemar. — *Ann. Chim.*, 1956, 183.
(39) Ja. I. Ginzburg. — *J. Chim. Gen. U.R.S.S.*, 1940, **10**, 513.
(40) W. Gordy. — *J. Chem. Phys.*, 1946, **14**, 305.
(41) V. Grignard, L. Lapayre et Tcheou-Faki. — *Comptes rendus*, 1928, 187, 517.
(42) G. Griner. — *Ann. Chim.*, 1892, **26**, 347.
(43) A. Guillemonat, G. Peiffer. — *Comptes rendus*, 1961, **253**, 2538.
(44) C.O. Guss et R. Rosenthal. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 2549.
(45) L.J. Haynes, I.M. Heilbron, E.R.M. Jones et F. Sondheimer. — *J. Chem. Soc.*, 1947, 1583.
(46) H.B. Henbest, E.R.H. Jones et I.M.S. Walls. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 3646.
(47) G.H. Hennion et J.J. Sheehan. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1964.
(48) E.B. Hershberg. — *Helv. Chim. Acta*, 1934, **17**, 351.
(49) L. Horner et E.H. Winkelmann. — *Angew. Chem.*, 1959, **71**, 349.
(50) Ipatieff. — *J. Prakt. Chem.*, 1899, **61**, 526.
(51) A. Julg. — Cours de Chimie théorique. — *C.P.R.*, Aix, 1re édition, 1959, 179.
(52) A. Julg. — Publication sous presse.
(53) A. Julg et M. Cocordano. — *Comptes rendus*, 1962, **254**, 1070.
(54) A. Julg et M. Cocordano. — *Comptes rendus*, 1962, **294**, 1070.
(55) P. Karrer et W. Ringli. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 863.
(56) P. Karrer et W. Ringli. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 1771.
(57) J. Kenner. — *Nature*, 1945, **156**, 370.
(58) M.S. Kharasch et H.M. Priestley. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3425.
(59) M.S. Kharasch, R. Malec et N.C. Yang. — *J. Org. Chem.*, 1957, **22**, 1443.
(60) A. Kirrmann. — *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 698.
(61) G.B. Kistiakowsky, J.R. Ruhoff, H.A. Smith et Vaughnan. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 146.
(62) P.N. Kogerman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 5060.
(63) L.P. Kyriakides. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1914, **36**, 992.
(64) J. Lecocq. — *Ann. Chim.*, 1948, **3**, 62.
(65) J. Lecocq. — *Ann. Chim.*, 1948, **3**, 79.
(66) M. Lora-Tamayo, F. Martin-Panizo et R. Peretz-Assario. — *Anal. Eis. Quim.*, 1948, **44**, 981.
(67) M. Lora-Tamayo, F. Martin-Panizo et R. Peretz-Ossario. — *J. Chem. Soc.*, 1950, 1418.
(68) L. Miginiac. — *Comptes rendus*, 1958, **247**, 2157.
(69) H. Normant. — *Comptes rendus*, 1954, **239**, 1510.
(70) H. Normant. — *Bull. Soc. Chim.*, 1957, 728.
(71) H. Normant. — *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 1765.
(72) H. Normant et R. Paul. — *Comptes rendus*, 1943, **216**, 1510.
(73) J.D. Park, H.I. Gerjovich, W.L. Lycan et J.R. Lacher. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2189.
(74) R. Paul et S. Tchelitcheff. — *Comptes rendus*, 1951, **233**, 1116.
(75) L. Pauling. — The nature of the chemical bond. — Cornell Univ. Press. New York, 1940.
(76) L. Pauling. — A. Julg, Cours de Chimie théorique, 1re édition. Aix, C.R.P., 1959.
(77) B. Pullman. — La structure moléculaire. - P.U.F., 1959, 85.
(78) B. Pullman et A. Pullman. — Les théories électroniques de la chimie organiques. - Masson et Cie, 1952.
(79) Ch. Prevost. — *Comptes rendus*, 1927, **184**, 458.
(80) H.M. Randall et R.G. Fowler. — Infrared determination of organic structures, 1re édition. V. Nostrand, 1949, 168.
(81) E. Rietz. — *Org. Synth.*, 1944, **24**, 97.
(82) I. Roberts et G.E. Kimball. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 947.
(83) A. Rouve et M. Stoll. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 2216.

(84) L. Ruzicka, O. Jeger et J. Redel. — *Helv. Chim. Acta*, 1943, **26**, 1235.
(85) L. Ruzicka et coll. — *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 1360.
(86) L. Ruzicka, P.A. Plattner et H. Heusser. — *Helv. Chim. Acta*, 1946, **29**, 473.
(87) R.S. Schreiber. — *Org. Synth.*, 1951, **31**, 86.
(88) B.H. Shoemaker et C.E. Boord. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1505.
(89) Y.K. Syrkin. — *J. Phys. Chem. U.R.S.S.*, 1943, **17**, 347.
(90) H.M. Teeter et J.E. Jackson. — *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 1949, **26**, 535.
(91) Thompson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1945, 249.
(92) J.C. Traynard. — *Comptes rendus*, 1954, **239**, 63.
(93) J.C. Traynard. — Communication orale. *Bull. Soc. Chim.*, 23 mai 1957.
(94) J.C. Traynard. — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 23.
(95) J.C. Traynard. — *Thèse*, Aix-Marseille, 1961.
(96) Vavon, Dulou et Lozac'h. — Manipulation de Chimie organique. - Masson, 1946.
(97) A. Verley. — *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **39**, 537.
(98) C. Walling et B.B. Jacknow. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 6108.
(99) A.D. Walsh. — *Far. Soc. Disc.*, 1947, **2**, 18.
(100) A. Wohl. — *Ber.*, 1919, **52**, 51.
(101) A. Wohl et K. Jaschinowski. — *Ber.*, 1921, **54**, 476.
(102) J.H. Wotiz. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 693.
(103) J.H. Wotiz, C.A. Hollingsworth et R.E. Dessy. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 1964.
(104) K. Ziegler, A. Spath, E. Schaaf, W. Schumann et E.H. Winkelmann. — *Ann. Chem.*, 1942, **551**, 80.

ANNEXES

INDEX DES SPECTRES INFRAROUGES

Cet index comporte :

— Les références des spectres infrarouges.

— Les pages du mémoire traitant des produits cités.

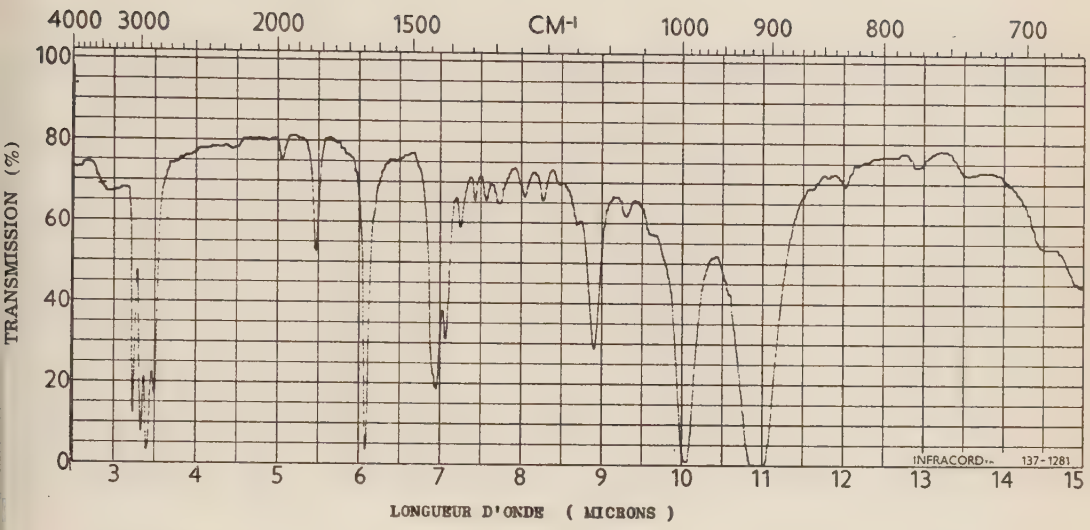
SPECTRES INFRAROUGES

Les spectres ont été enregistrés sur spectrographe infrarouge Perkin Elmer modèle 21 et modèle 137.

Epaisseur de cuve : 0,025.

I. - **Carbures**		Spectre n°	Page mémoire
C_6H_{10}	hexadiène-1,5	1	20
C_6H_{10}	diméthyl-2,3 butadiène-1,3	2	21
C_9H_{10}	allylbenzène	3	21
C_5H_8	pentadiène-1,4	4	22
C_6H_6	hexatriène-1,2,5	5	26
C_9H_{12}	nonadiène-1,8 yne-4	6	26
C_6H_6	hexadiène-1,2 yne-5	7	27
C_5H_6	pentène-1 yne-4	8	30
C_6H_8	hexène-1 yne-5	9	32
C_6H_6	hexadiyne-1,5	10	32
C_6H_4	hexène-3 diyne-1,5	20	59
C_8H_{14}	éthyl-1 hexadiène-2,5	32	114
$C_{12}H_{18}$	dodécatétraène-1,4,8,11	34	115
$C_{10}H_{14}$	divinyl-1,1 hexadiène-3,5	35	116
C_6H_8	cyclohexadiène-1,3	38	121
II. - **Bromures**			
C_6H_8Br	bromo-1 hexadiène-2,5	11	46
C_6H_9Br	(bromo-méthyl)-2 méthyl-3 butadiène-1,3	12	48
C_5H_7Br	bromo-1 pentadiène-2,4	13	49
C_6H_7Br	bromo-2 hexatriène-1,3,5	15	53
$C_9H_{11}Br$	bromo-1 nonadiène-2,8 yne-4	16	54
C_5H_5Br	bromo-1 pentène-2 yne-4	17	56
C_6H_7Br	bromo-4 hexène-1 yne-5	18	58
C_6H_7Br	bromo-2 hexène-1 yne-5	42	126
$C_6H_4Br_2$	dibromo-3,4 hexadiyne-1,5	19	59
$C_6H_{10}Br_2$	dibromo-12, hexène-5	21	66
$C_9H_{10}Br_2$	dibromo-1,2 phényl-3 propane	22	66
$C_6H_{10}Br_2$	dibromo-1,4 diméthyl-2,3 butène-2	23	66
$C_5H_6Br_2$	dibromo-1,2 pentyne-4	24	66
$C_6H_8Br_2$	dibromo-1,2 hexyne-5	25	66
$C_9H_{12}Br_2$	dibromo-1,2 nonène-8 yne-5	26	66
$C_6H_8Br_2$	dibromo-2,3 hexadiène-1,5	27	66
$C_6H_6Br_2$	dibromo-2,3 hexène-1 yne-5	28	66
III. - **Acétates et bromo-acétate**			
$C_8H_{12}O_2$	acétate d'(hydroxy-méthyl)-2 méthyl-3 butadiène-1,3	30	113

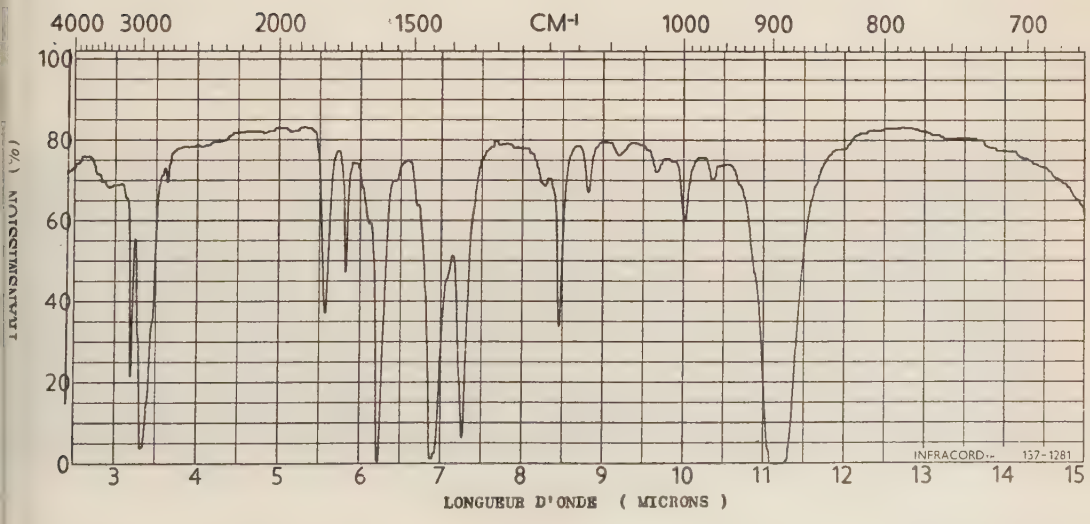
$C_8H_{10}O_2$	acétate d'hexène-1 yne-5 ol-4	31	113
$C_8H_{11}O_2Br$	acétate de bromo-2 hexyne-5 ol-1 ...	40	124
IV. - **Alcools et bromo-alcools**			
C_5H_8O	pentadiène-1,4 ol-3	14	51
$C_{10}H_{18}O$	méthyl-1 éthyl-1 heptadiène-3,6 ol-1.	33	114
$C_6H_{11}OBr$	bromo-2 hexène-5 ol-1	41	125
V. - **Acide amine**			
$C_5H_9O_4N$	acide glutamique	29	74
VI. - **Adduct maléique**			
$C_{10}H_{12}O_4$	acide bicycle (2,2,2) octène-4 dioïque-1,2	39	121
VII. - **Amino-alcool et amine bromée**			
$C_6H_{13}ON$	amino-2 diméthyl-2,3 butène-3 ol-1..	43	128
$C_6H_{12}NBr$	amino-1 bromo-2 méthyl-3 pentène-2	44	129
VIII. -**Nitrile**			
C_7H_9N	cyano-1 hexadiène-2,5	37	120
IX. - **Lactone**			
$C_9H_{10}O_4$	lactone de l'acide hydroxyméthyl-3 Δ-4 dicarboxylique-1,2	36	119



Spectre IR n° 1

HEXADIENE-1,5 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

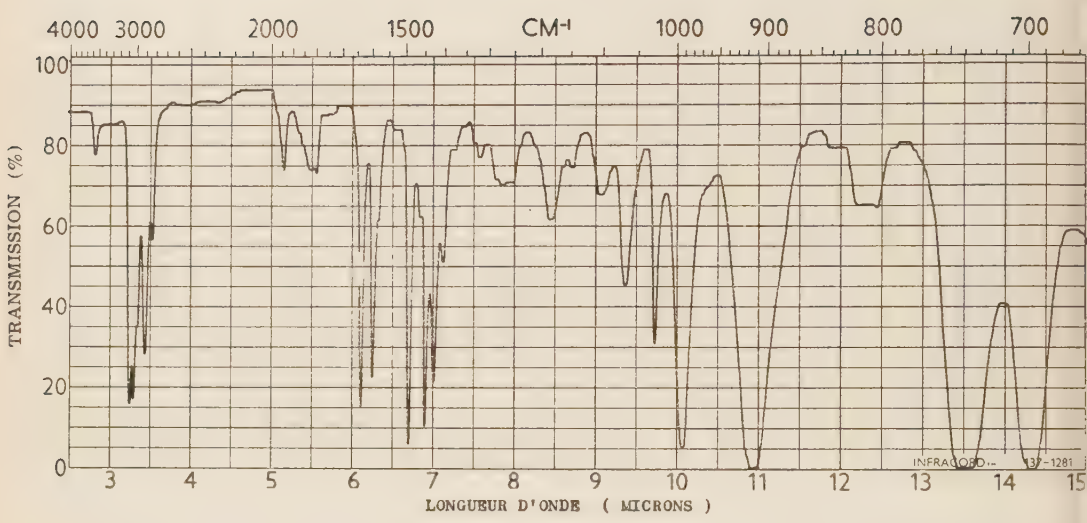
Eb_{760} : 59-60°C ; n_d^{20} : 1,4040 ; d_4^{20} : 0,688



Spectre IR n° 2

DIMETHYL-2,3 BUTADIENE-1,3 $CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$

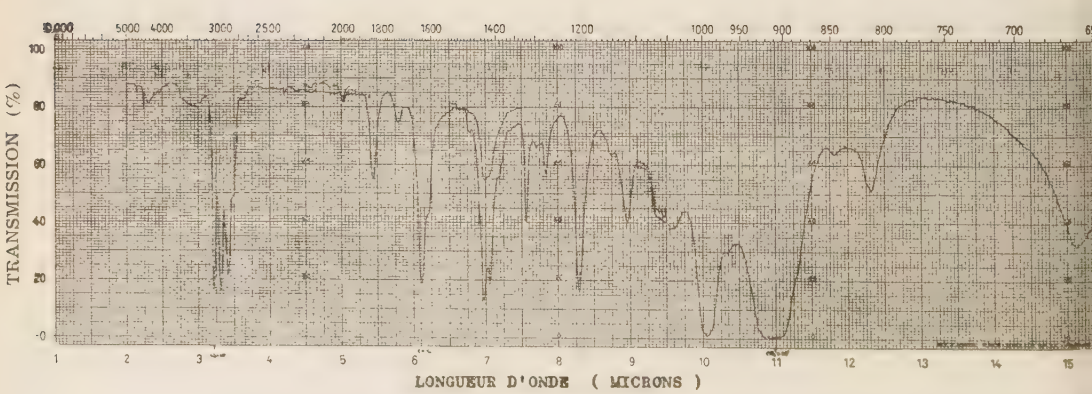
Eb_{760} : 69°C ; n_d^{20} : 1,4403 ; d_4^{20} : 0,7224



Spectre IR n° 3

ALLYLBENZENE $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$

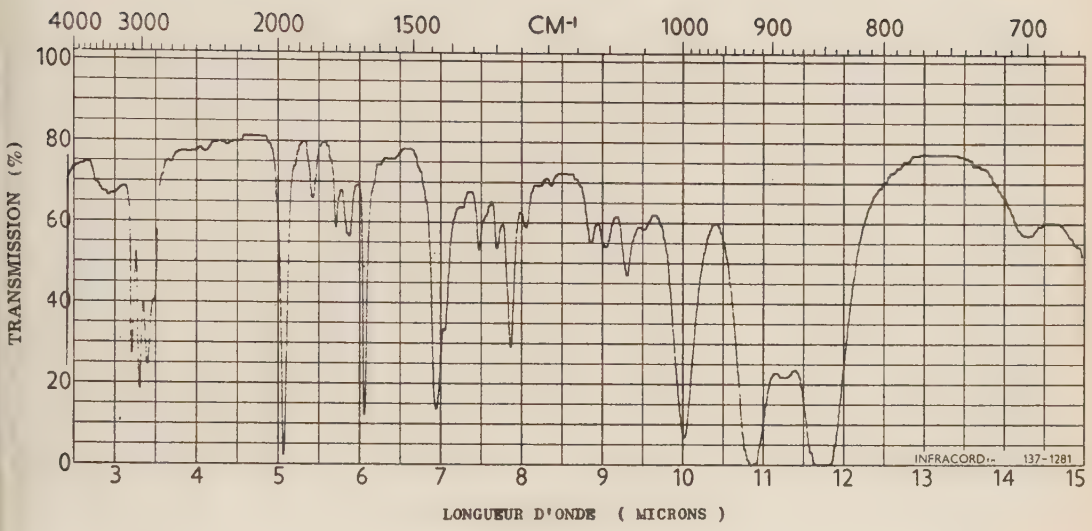
Eb_{15} : 52°C ; n_d^{20} : 1,5118 ; d_4^{20} : 0,8887.



Spectre IR n° 4

PENTADIENE-1,4 $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$

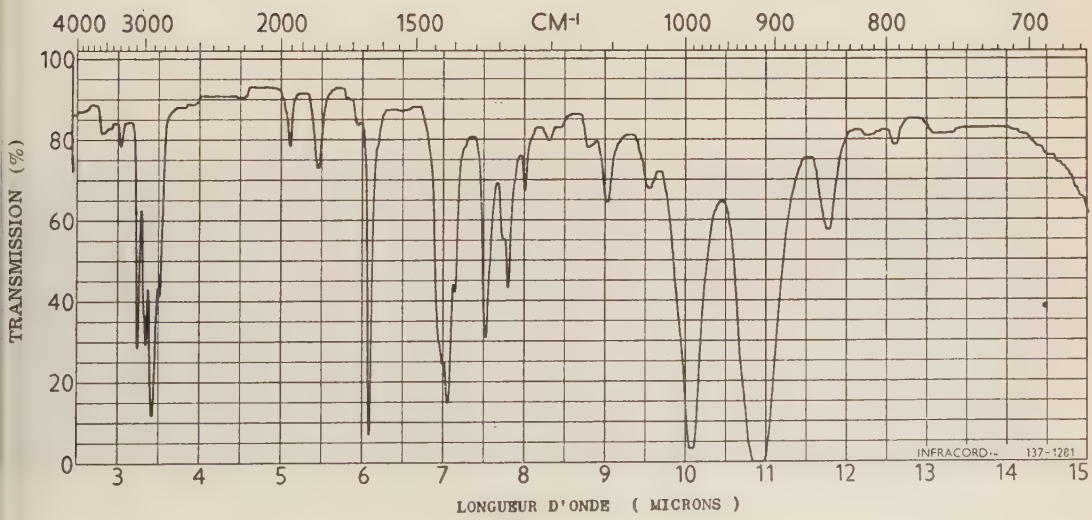
Eb_{760} : 26,5°C ; n_d^{20} : 1,3886 ; d_4^{20} : 0,6594



Spectre IR n° 5

HEXATRIENE-1,2,5 $CH_2=C=CH-CH_2-CH=CH_2$

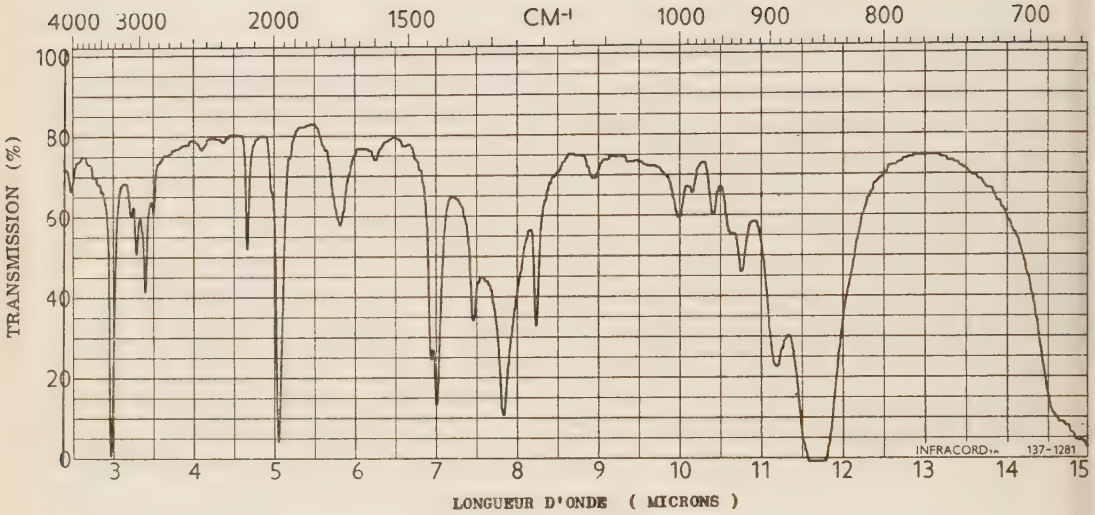
Eb_{760} : 73-73,5°C ; n_d^{20} : 1,4480 ; d_4^{20} : 0,745



Spectre IR n° 6

NONADIENE-1,8 YNE-4 $CH_2=CH-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

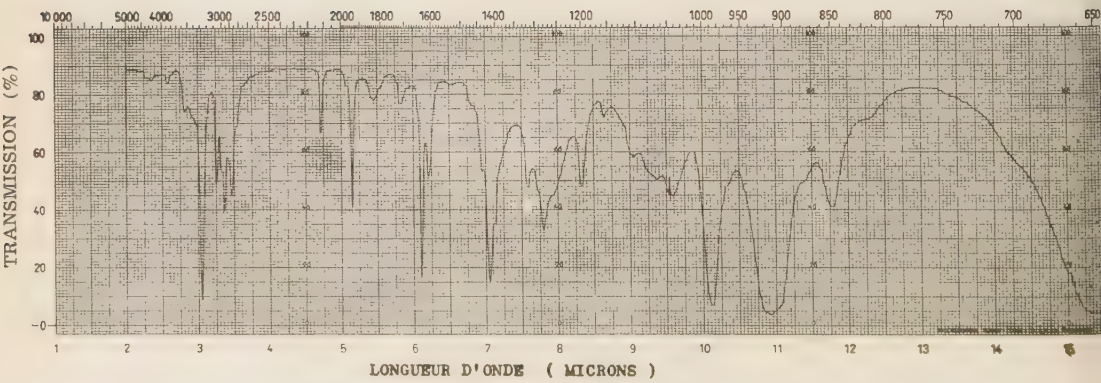
Eb_{20} : 56°C ; n_d^{20} : 1,4615 ; d_4^{20} : 0,806



Spectre IR n° 7

HEXADIENE-1,2 YNE-5 $CH_2=C=CH-CH_2-C\equiv CH$

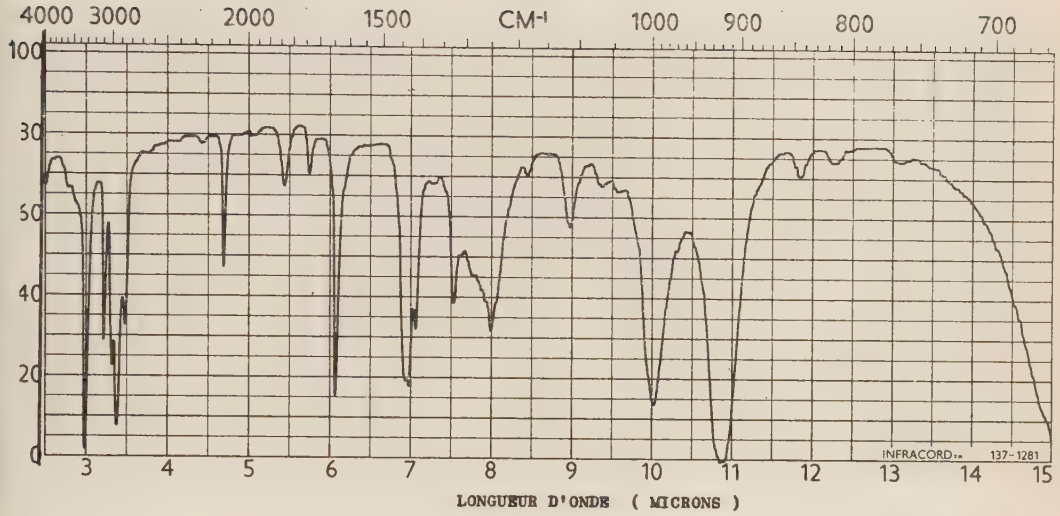
Eb_{760} : 89-90°C ; n_d^{20} : 1,4703 ; d_4^{20} : 0,798



Spectre IR n° 8

PENTENE-1 YNE-4 $CH_2=CH-CH_2-C\equiv CH$

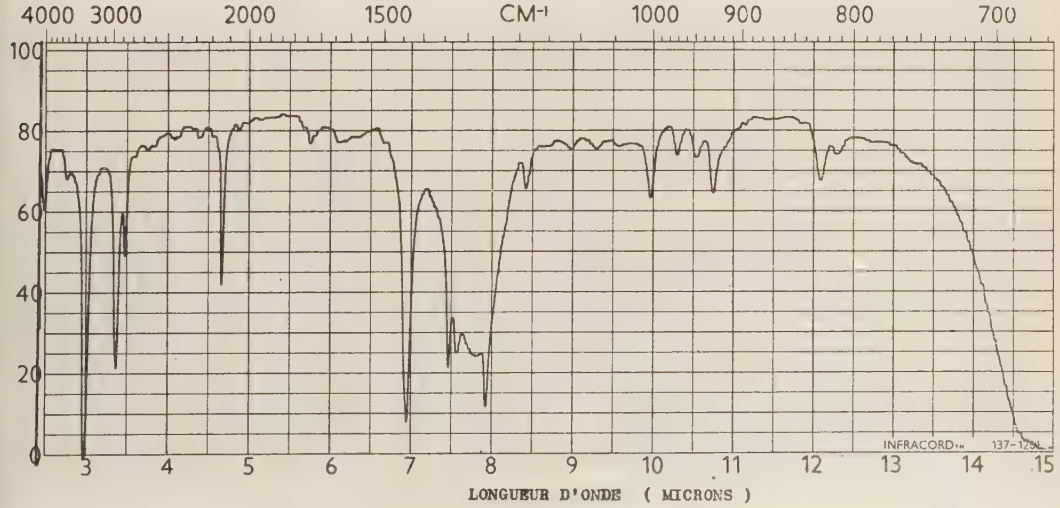
Eb_{760} : 41-42°C ; n_d^{20} : 1,4150 ; d_4^{20} : 0,724



Spectre IR n° 9

HEXENE-1 YNE-5 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-C\equiv CH$

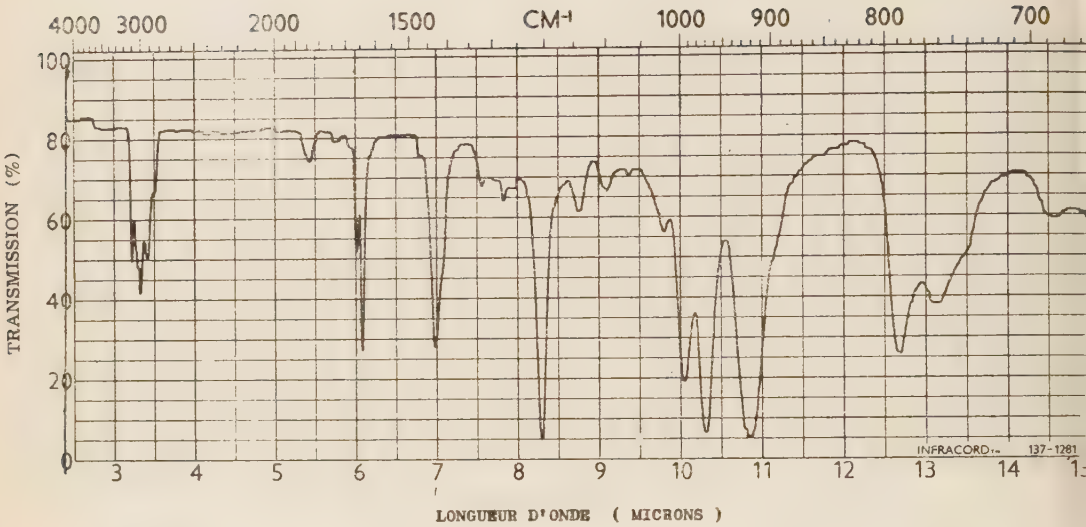
Eb_{760} : 71°C ; n_d^{20} : 1,4182 ; d_4^{20} : 0,736



Spectre IR n° 10

HEXADIYNE-1,5 $CH\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv CH$

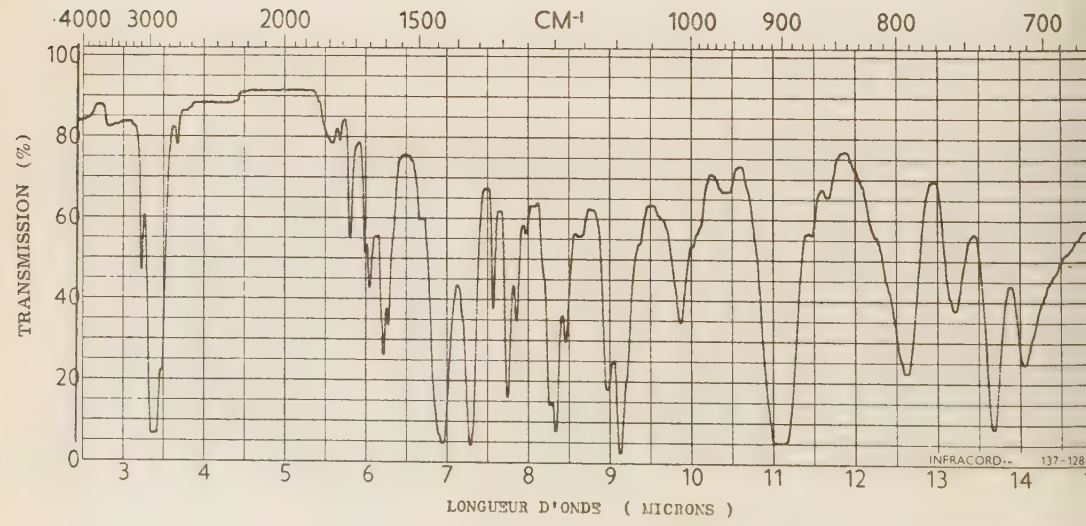
Eb_{760} : 87,5°C ; n_d^{20} : 1,4388 ; d_4^{20} : 0,792



Spectre IR n° 11

BROMO-1 HEXADIENE-2,5 $CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_2Br$

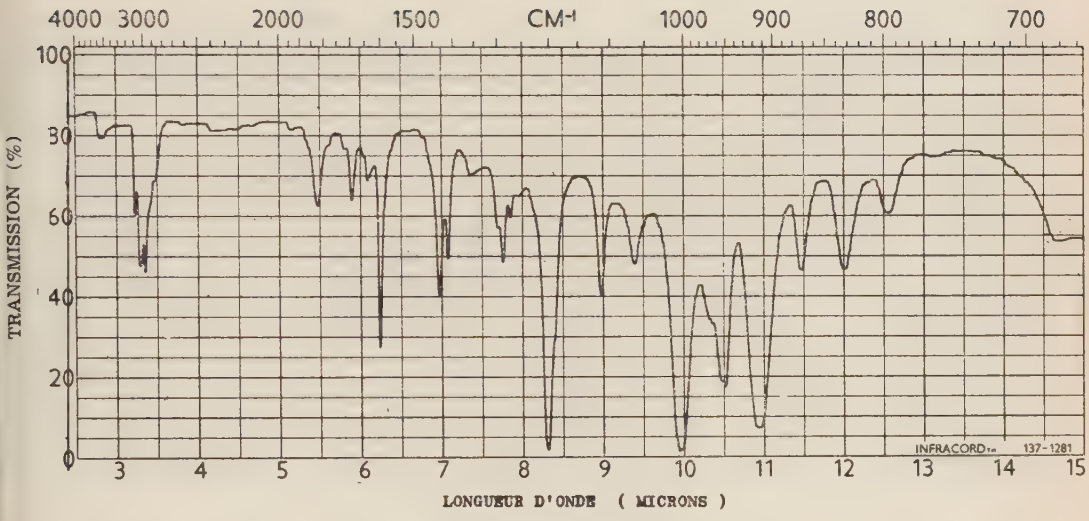
Eb_{11} : 42-43°C ; n_d^{20} : 1,4950 ; d_4^{20} : 1.263



Spectre IR n° 12

(BROMO-METHYL)-2 METHYL-3 BUTADIENE-1,3 $CH_2=C(CH_2Br)-C(CH_3)=CH_2$

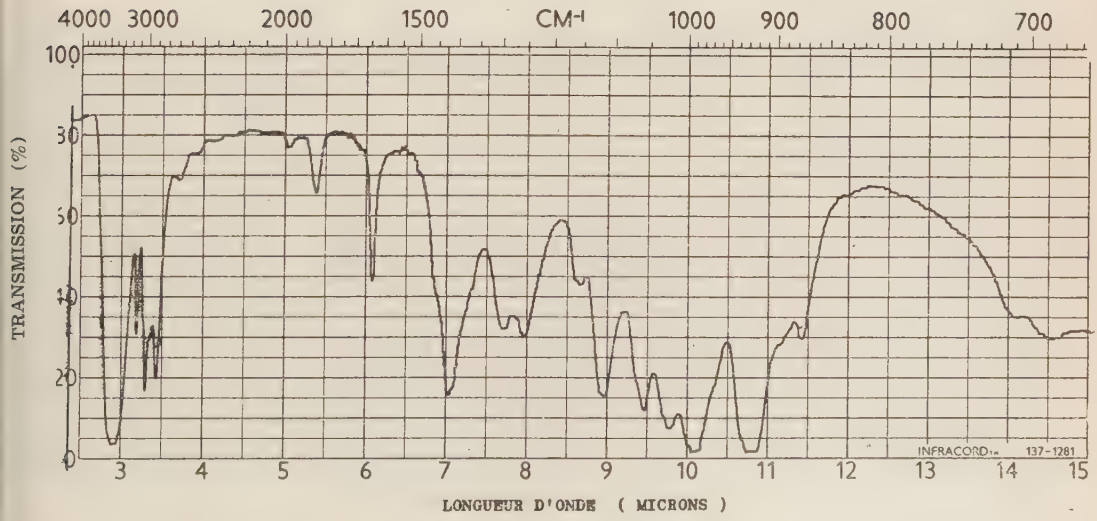
Eb_{11} : 43°C ; n_d^{20} : 1,5098 ; d_4^{20} : 1,287



Spectre IR n° 13

BROMO-1 PENTADIENE-2,4 $CH_2=CH-CH=CH-CH_2Br$

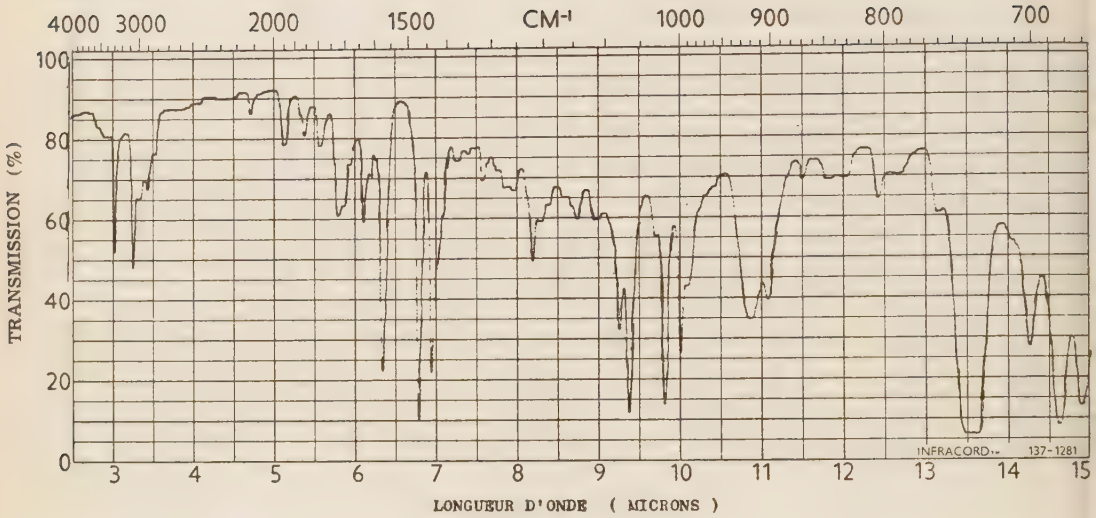
Eb_{18} : 42°C ; n_d^{20} : 1,5345 ; d_4^{20} : 1,3600



Spectre IR n° 14

PENTADIENE-1,4 OL-3 $CH_2=CH-CHOH-CH=CH_2$

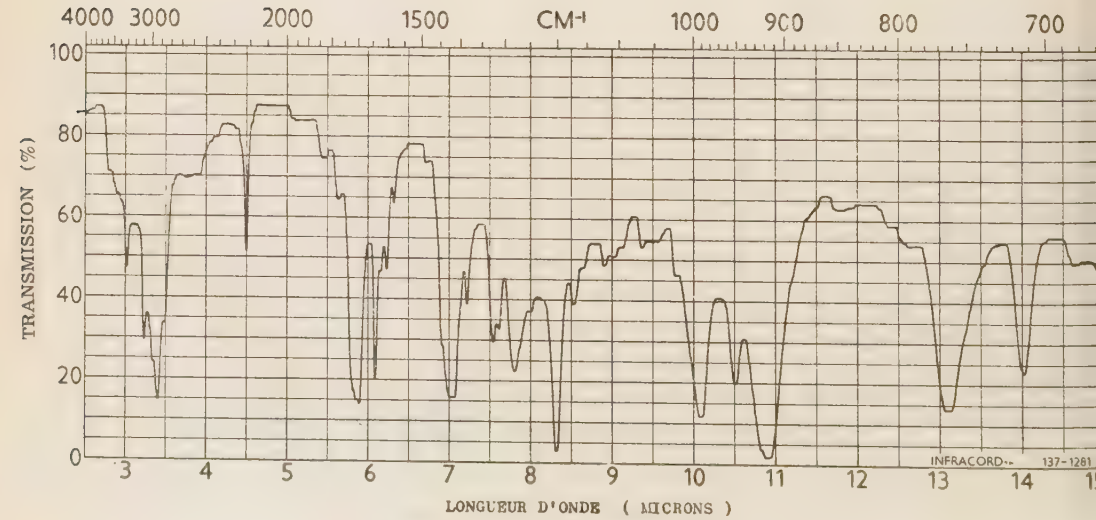
Eb_{38} : 47°C ; n_d^{20} : 1,4440 ; d_4^{20} : 0,860



Spectre IR n° 15

BROMO-2 HEXATRIENE-1,3,5 $CH_2=CBr-CH=CH-CH=CH_2$

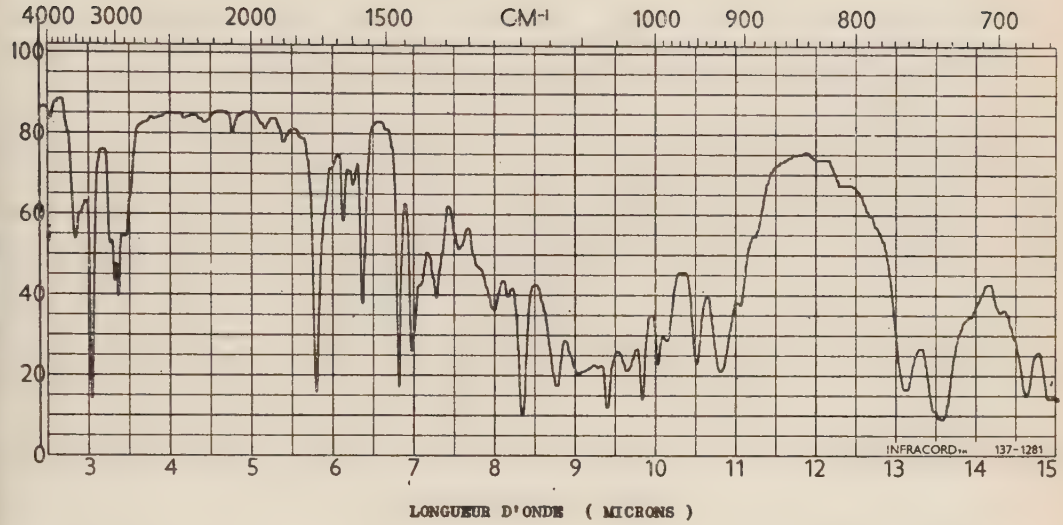
Eb_8 : 33°C ; n_d^{20} : 1,5382 ; d_4^{20} : 1,331



Spectre IR n° 16

BROMO-1 NONADIENE-2,8 YNE-4 $BrCH_2-CH=CH-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

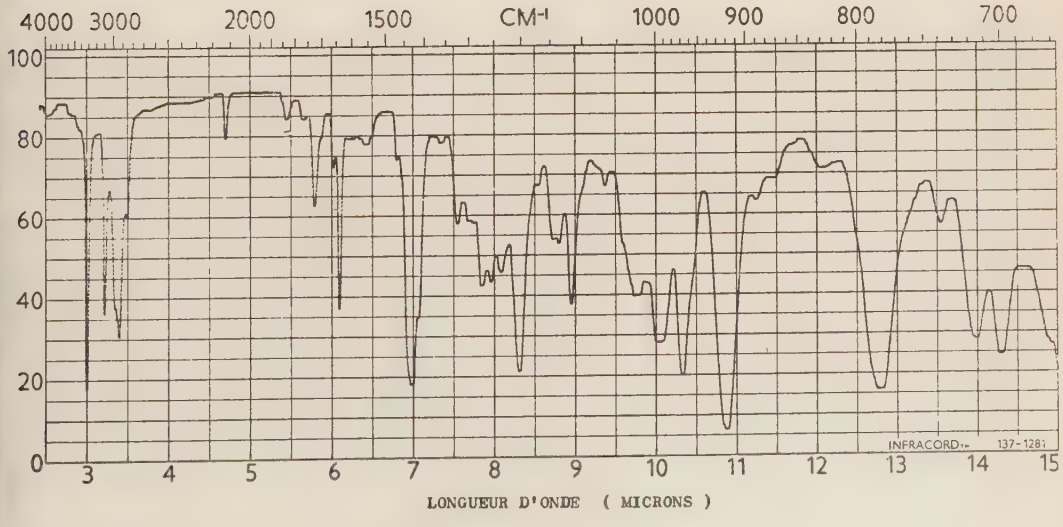
Eb_7 : 88-89°C ; n_d^{20} : 1,5280 ; d_4^{20} : 1,2560



Spectre IR n° 17

BROMO-1 PENTENE-2 YNE-4 $CH_2Br-CH=CH-C\equiv CH$

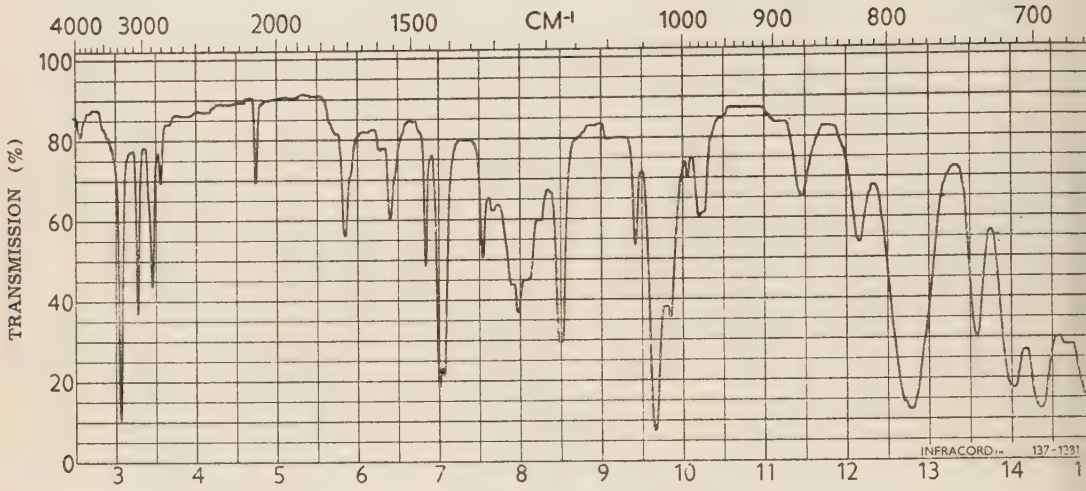
Eb_{15} : 40-42°C ; n_d^{20} : 1,5398 ; d_4^{20} : 1,440



Spectre IR n° 18

BROMO-4 HEXENE-1 YNE-5 $CH_2=CH-CH_2-CHBr-C\equiv CH$

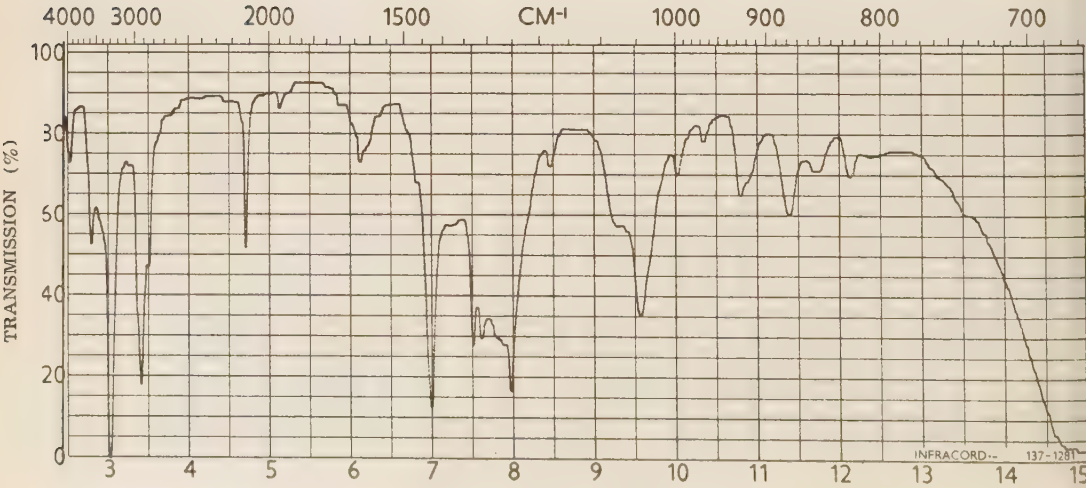
Eb_{15} : 54°C ; n_d^{20} : 1,5052 ; d_4^{20} : 1,332



Spectre IR n° 19

DIBROMO-3,4 HEXADIYNE-1,5 CH≡C-CHBr-CHBr-C≡CH

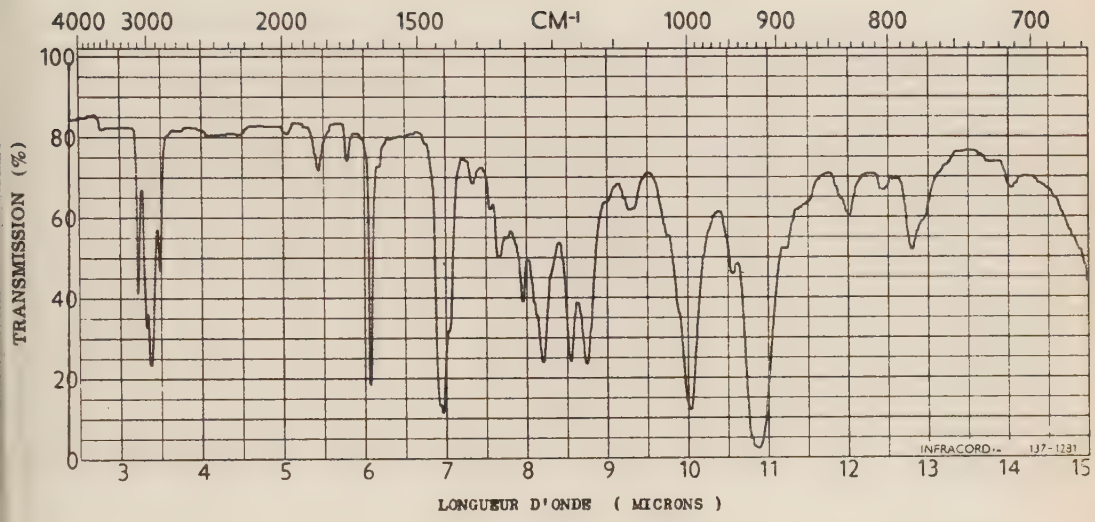
Eb_4 : 54°C ; n_d^{20} : 1,5450 ; d_4^{20} : 1,785



Spectre IR n° 20

HEXENE-3 DIYNE-1,5 CH≡C-CH=CH-C≡CH

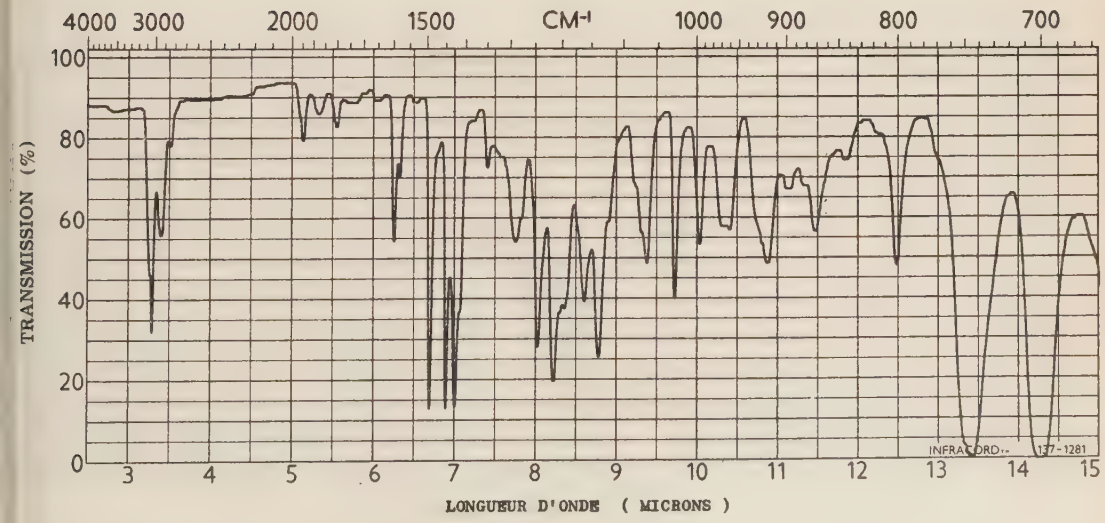
Eb_{760} : 80-82°C ; n_d^{20} : 1,4438 ; d_4^{20} : 0,757



Spectre IR n° 21

DIBROMO-1,2 HEXENE-5 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$

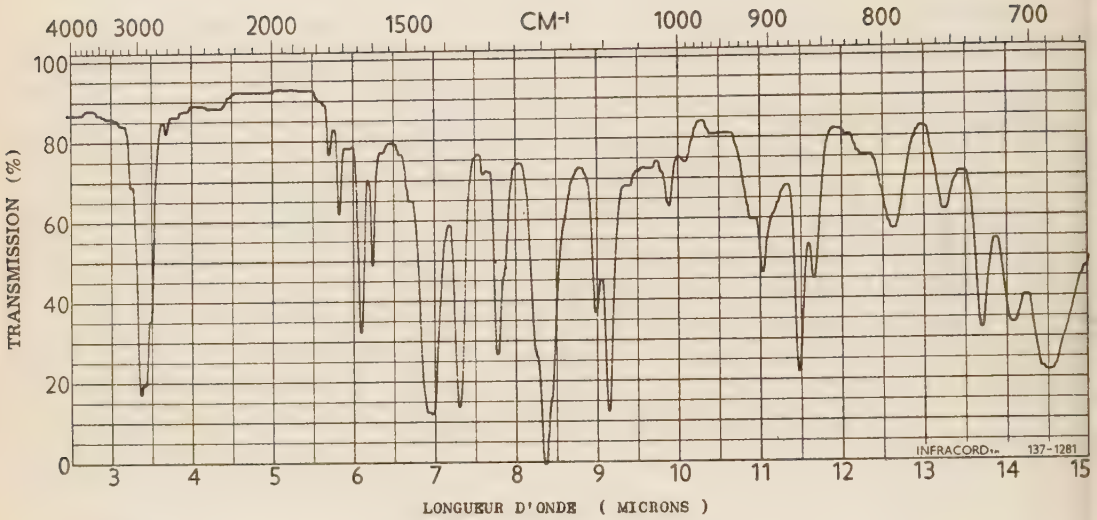
Eb_3 : 58°C ; n_d^{20} : 1,5189 ; d_4^{20} : 1,6201



Spectre IR n° 22

DIBROMO-1,2 PHENYL-3 PROPANE $C_6H_5-CH_2-CHBr-CH_2Br$

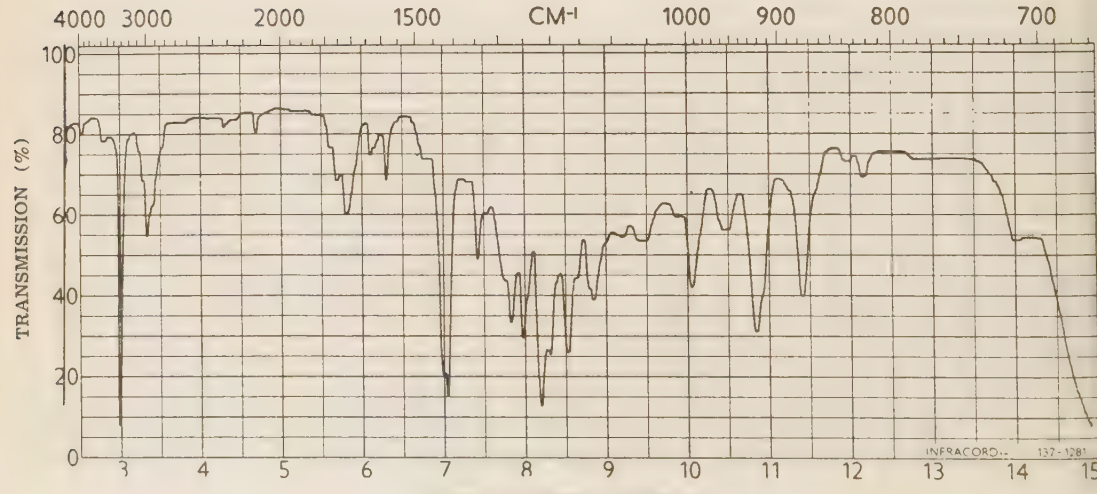
$Eb_{0,4}$: 88-89°C ; n_d^{20} : 1,5871 ; d_4^{20} : 1,6675



Spectre IR n° 23

DIBROMO-1,4 DIMETHYL-2,3 BUTENE-2 $CH_2Br-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2Br$

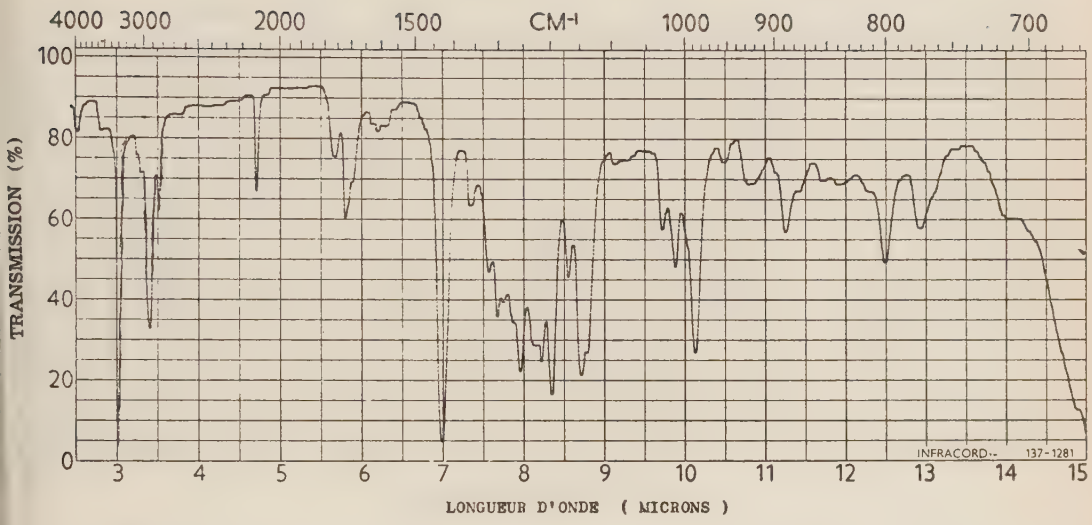
Eb_6 : 71°C ; n_d^{20} : 1,5398 ; d_4^{20} : 1,712



Spectre IR n° 24

DIBROMO-1,2 PENTYNE-4 $CH_2Br-CHBr-CH_2-C\equiv CH$

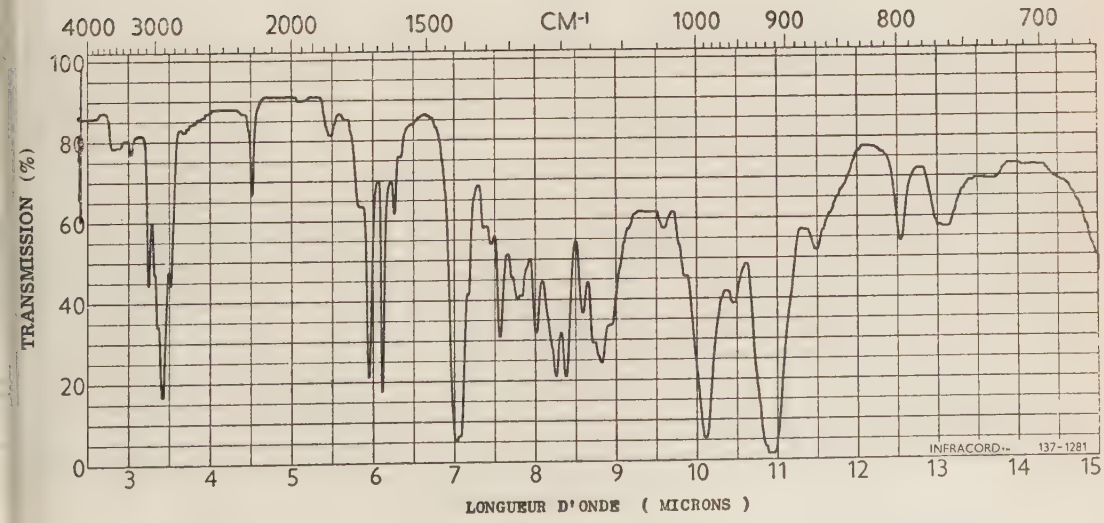
Eb_3 : 52°C ; n_d^{20} : 1,5365 ; d_4^{20} : 1,790



Spectre IR n° 25

DIBROMO-1,2 HEXYNE-5 $CH_2Br-CHBr-CH_2-CH_2-C\equiv CH$

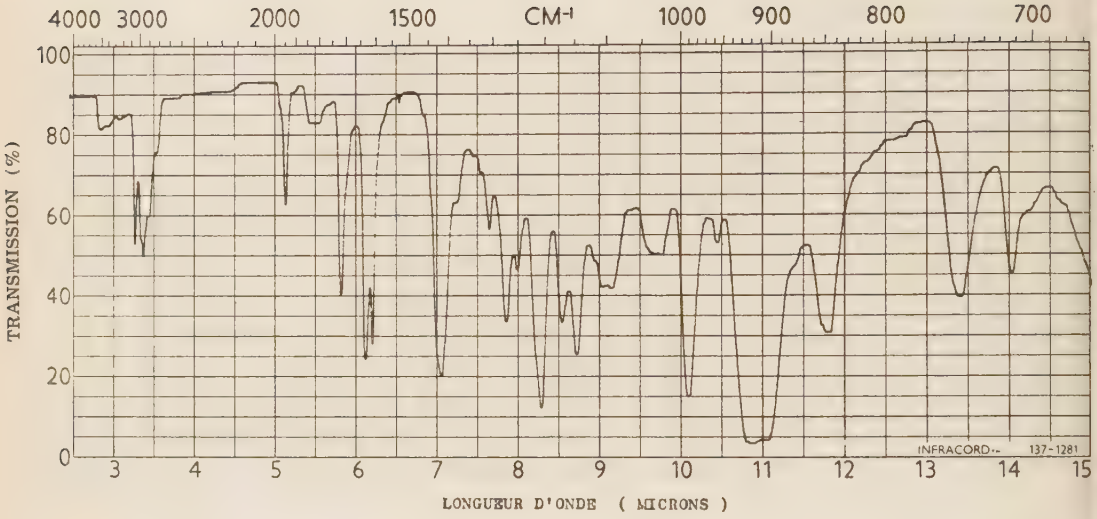
Eb_3 : 50°C ; n_d^{20} : 1,5362 ; d_4^{20} : 1,7072



Spectre IR n° 26

DIBROMO-1,2 NONENE -8 YNE-5 $CH_2Br-CHBr-CH_2-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH=CH_2$

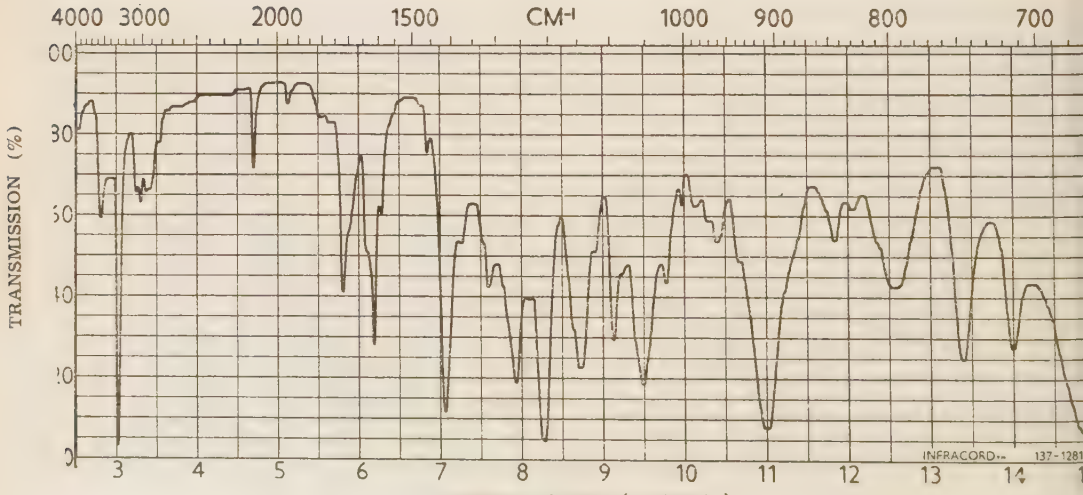
$Eb_{0,5}$: 82-83°C ; n_d^{20} : 1,5331 ; d_4^{20} : 1,525



Spectre IR n° 27

DIBROMO-2,3 HEXADIENE-1,5 $CH_2=CBr-CHBr-CH_2-CH=CH_2$

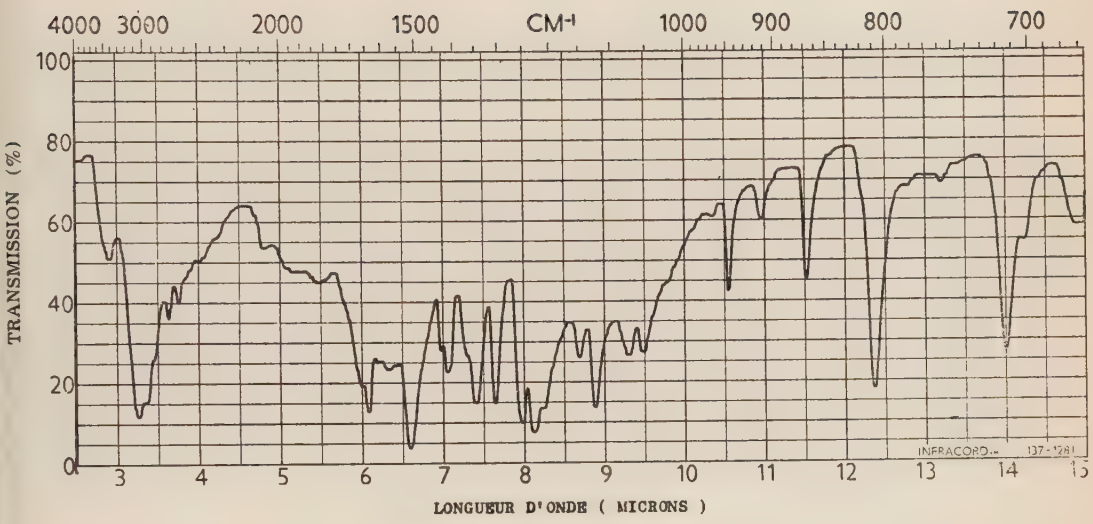
$Eb_{2,5}$: 59-60°C ; n_d^{20} : 1,5442 ; d_4^{20} : 1,687



Spectre IR n° 28

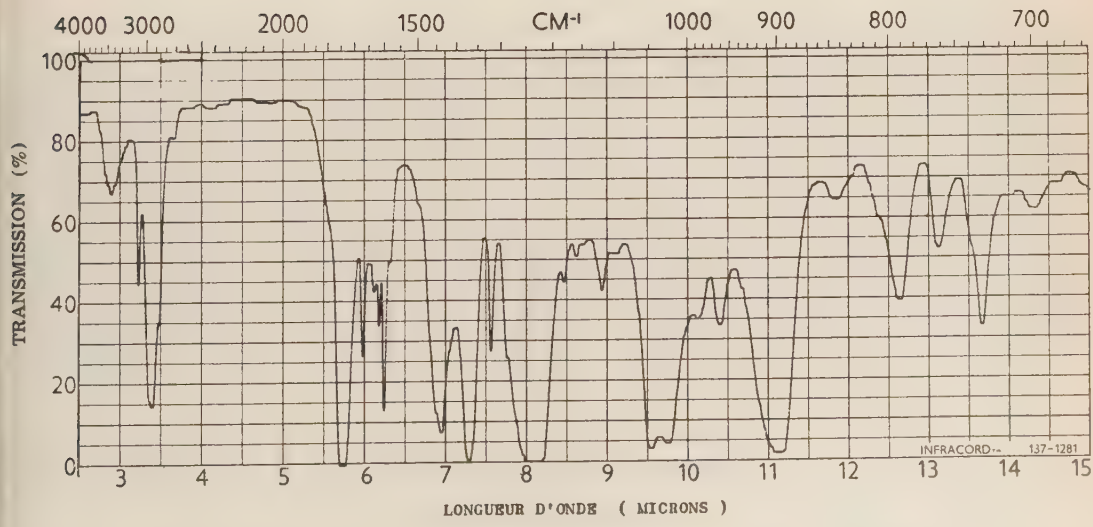
DIBROMO-2,3 HEXENE-1,YNE-5 $CH_2=CBr-CHBr-CH_2-C\equiv CH$

$Eb_{1,5}$: 59°C ; n_d^{20} : 1,5583 ; d_4^{20} : 1,790



Spectre IR n° 29

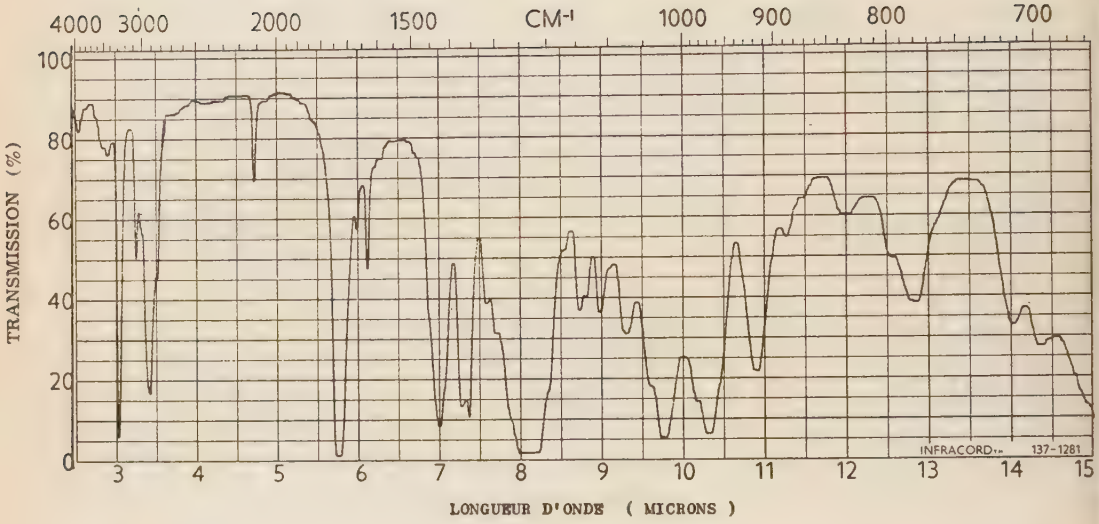
ACIDE GLUTAMIQUE $COOH-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$



Spectre IR n° 30

ACETATE D'(HYDROXY-METHYL)-2 METHYL-3 BUTADIENE-1,3 $CH_2=C(CH_2OCOCH_3)-C(CH_3)=CH_2$

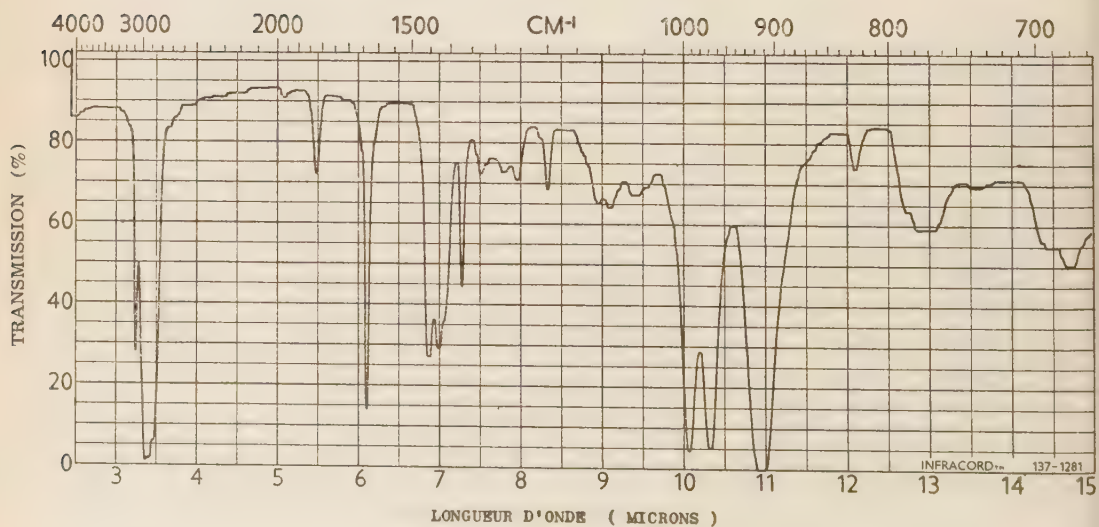
Eb_{18} : 72°C ; n_d^{20} : 1,4767 ; d_4^{20} : 0,985



Spectre IR n° 31

ACETATE D'HEXENE-1 YNE-5 OL-4 $CH_2=CH-CH_2-CH(OCOCH_3)-C\equiv CH$

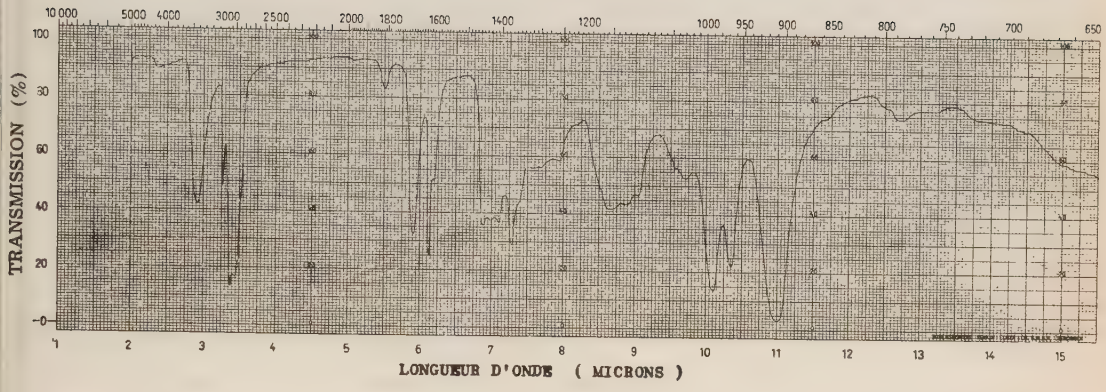
Eb_{14} : 79°C ; n_d^{20} : 1,4780 ; d_4^{20} : 1,001



Spectre IR n° 32

ETHYL-1 HEXADIENE-2,5 $C_2H_5-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$

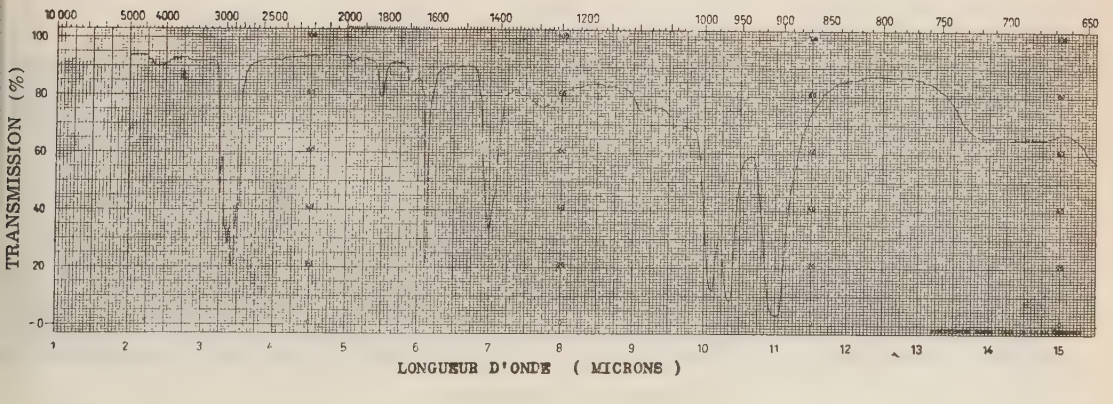
Eb_{760} : 74°C ; n_d^{20} : 1,4302 ; d_4^{20} : 0,752



Spectre IR n° 33

METHYL-1 ETHYL-1 HEPTADIENE-3,6 OL-1 $C_2H_5-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$

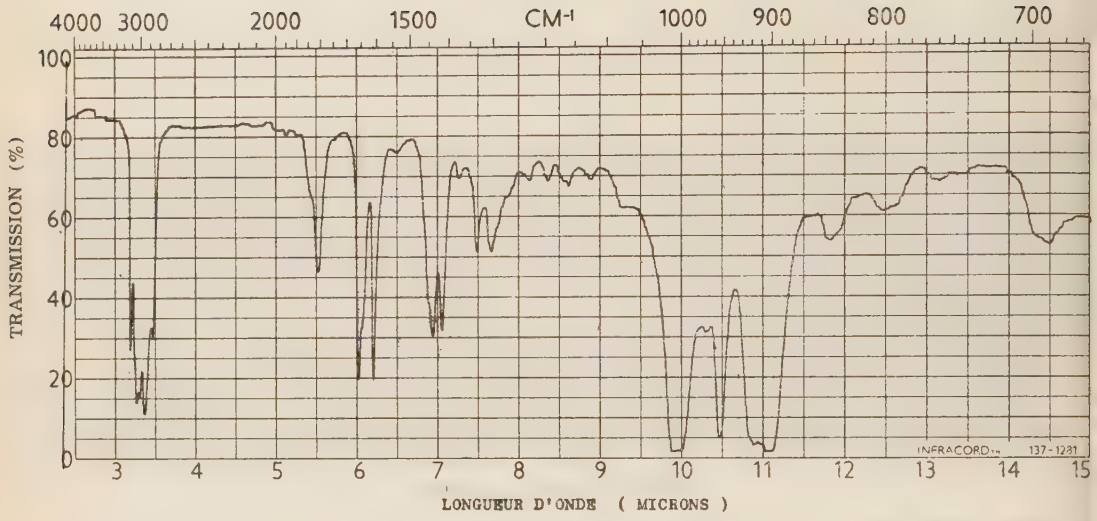
$Eb_{7,5}$: 72-74°C ; n_d^{20} : 1,4658 ; d_4^{20} 0,866



Spectre IR n° 34

DODECATETRAENE-1,4,8,11 $CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH_2$

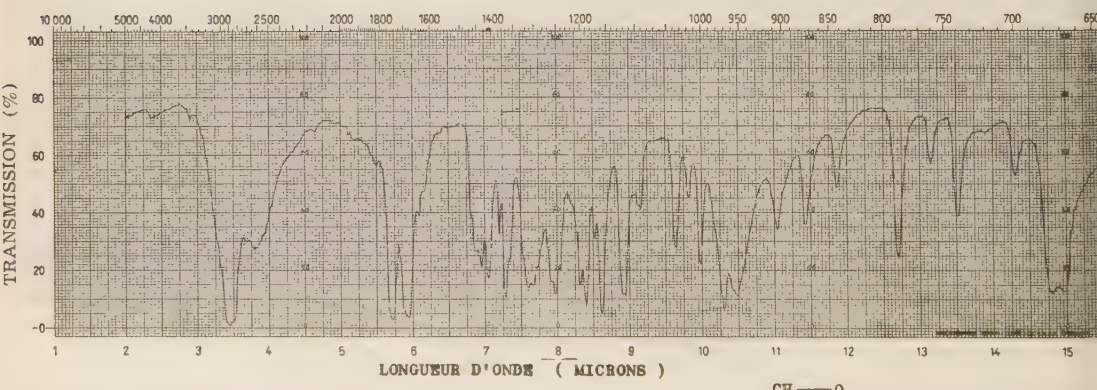
Eb_5 : 56-58°C ; n_d^{20} : 1,4689 ; d_4^{20} : 0,804



Spectre IR n° 35 $CH_2=CH-\underset{|}{CH}-CH=CH_2$

DIVINYL-1,1 HEXADIENE-3,5 $CH_2=CH-CH=\underset{|}{CH}-CH_2$

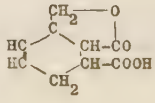
Eb_{27} : 70-71°C ; n_d^{20} : 1,4753 ; d_4^{20} : 0,790

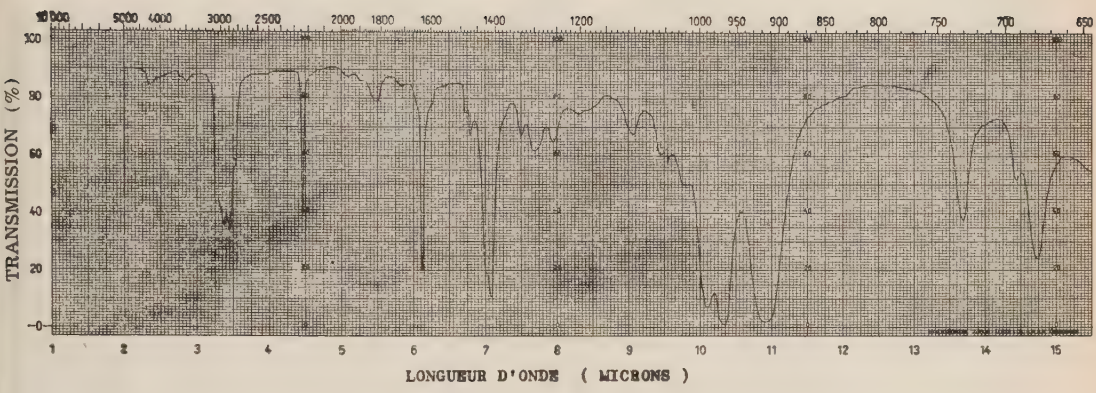


Spectre IR n° 36

LACTONE DE L'ACIDE HYDROXYMETHYL-3 Δ-4 DICARBOXYLIQUE-1,2

Fusion 174°C

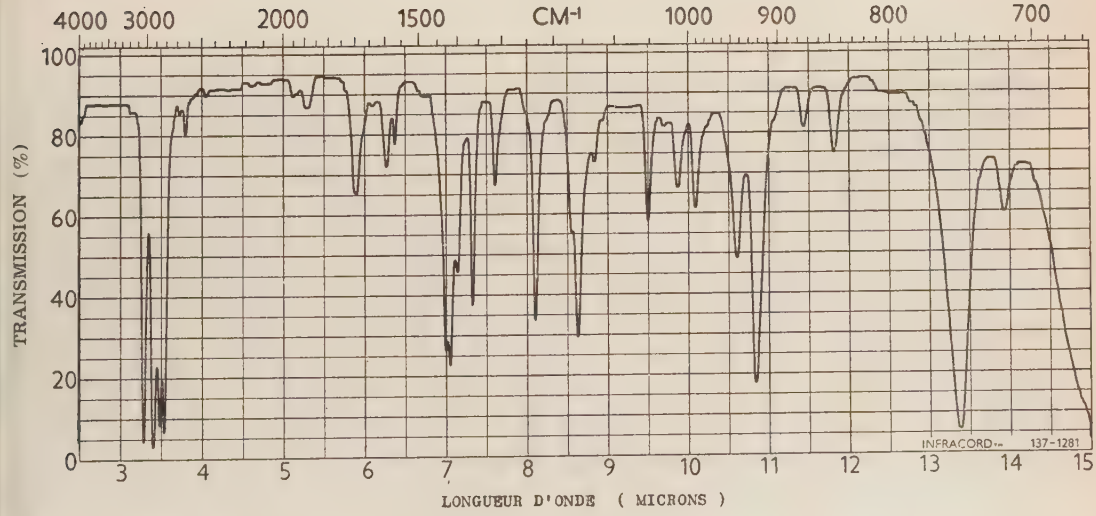




Spectre IR n° 37

CYANO-1 HEXADIENE-2,5 $CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_2CN$

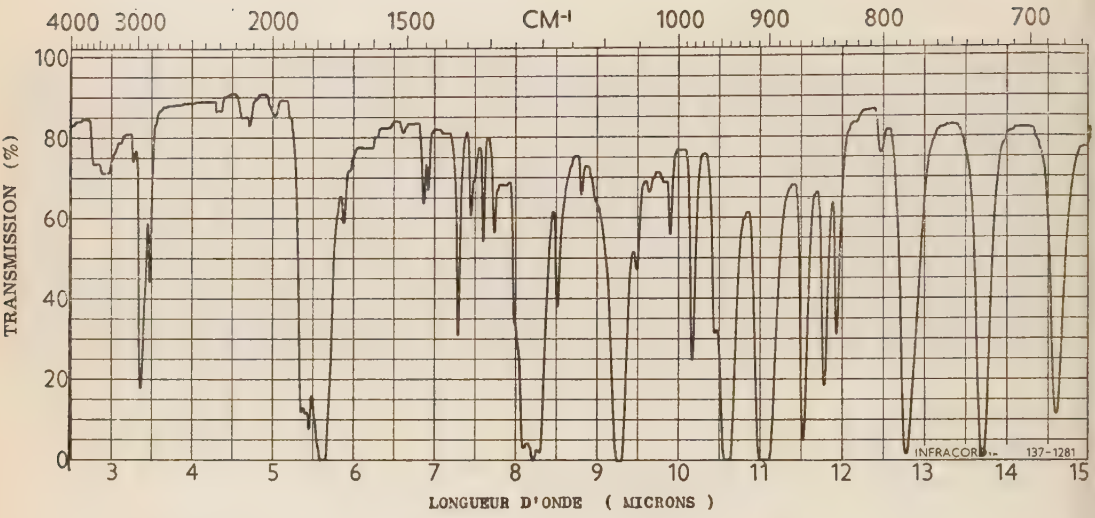
$Eb_{\ldots}$: 44-45°C ; n_d^{20} : 1,4589 ; d_4^{20} : 0,880



Spectre IR n° 38

CYCLOHEXADIENE-1,3

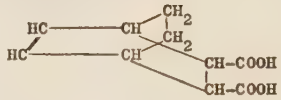
Eb_{760} :80,5°C ; n_d^{20} : 1,4740 ; d_4^{20} : 0,838

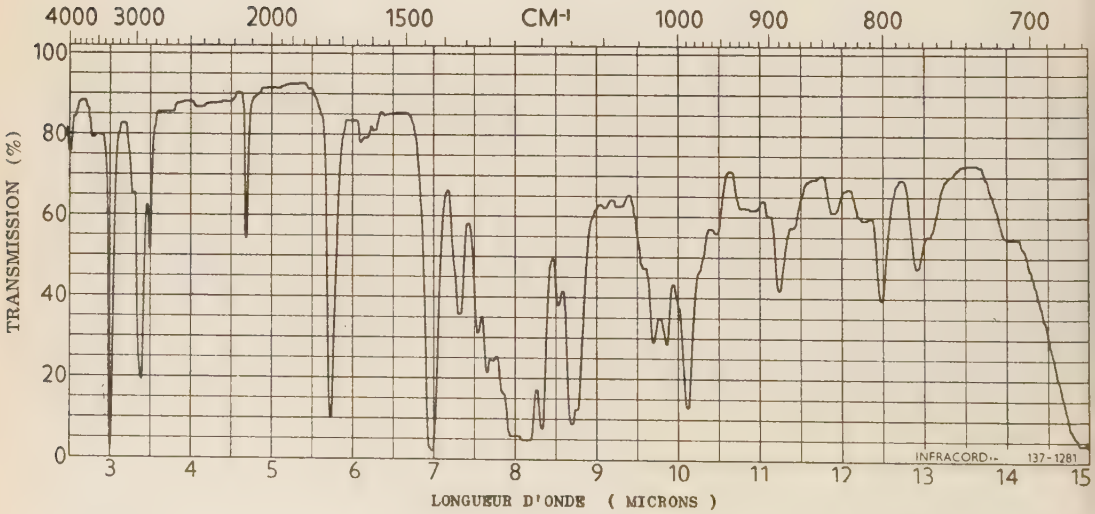


Spectre IR n° 39

ACIDE BICYCLO (2,2,2) OCTENE-4 DIOIQUE-1,2

Fusion 113°C

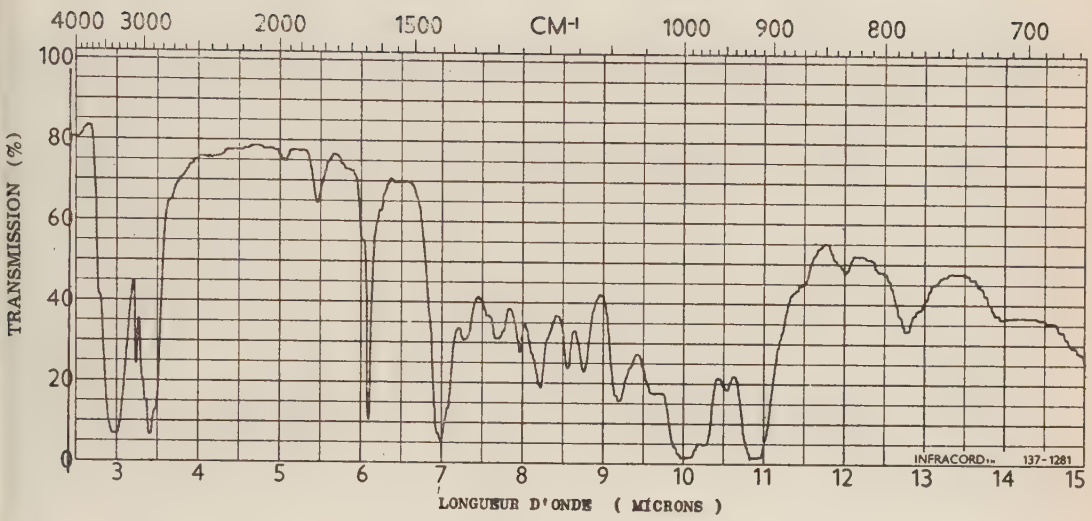




Spectre IR n° 40

ACETATE DE BROMO-2 HEXYNE-5 OL-1 $CH{\equiv}C-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2OCOCH_3$

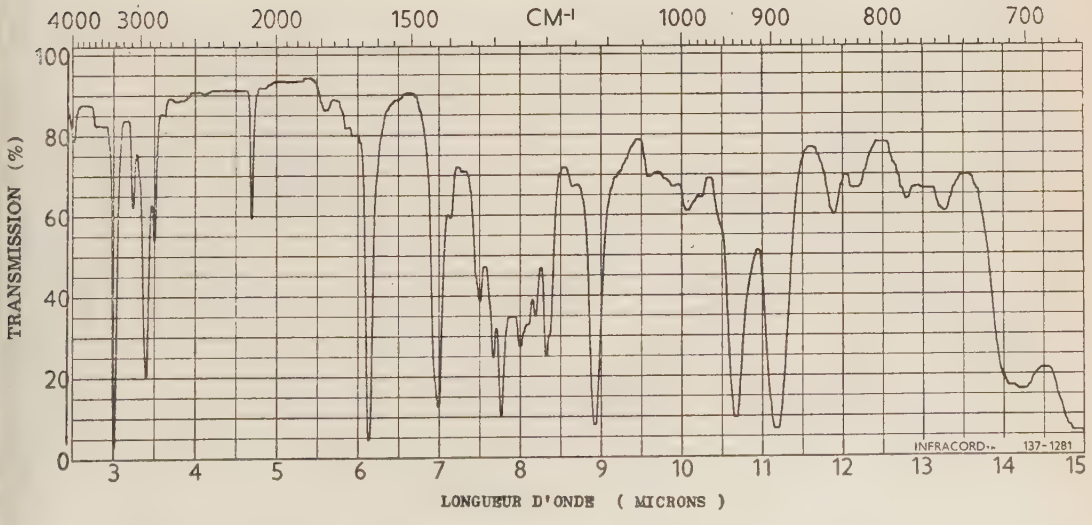
Eb_3 : 66-67°C ; n_d^{20} : 1,5181 ; d_4^{20} : 1,415



Spectre IR n° 41

BROMO-2 HEXENE-5 OL-1 $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2OH$

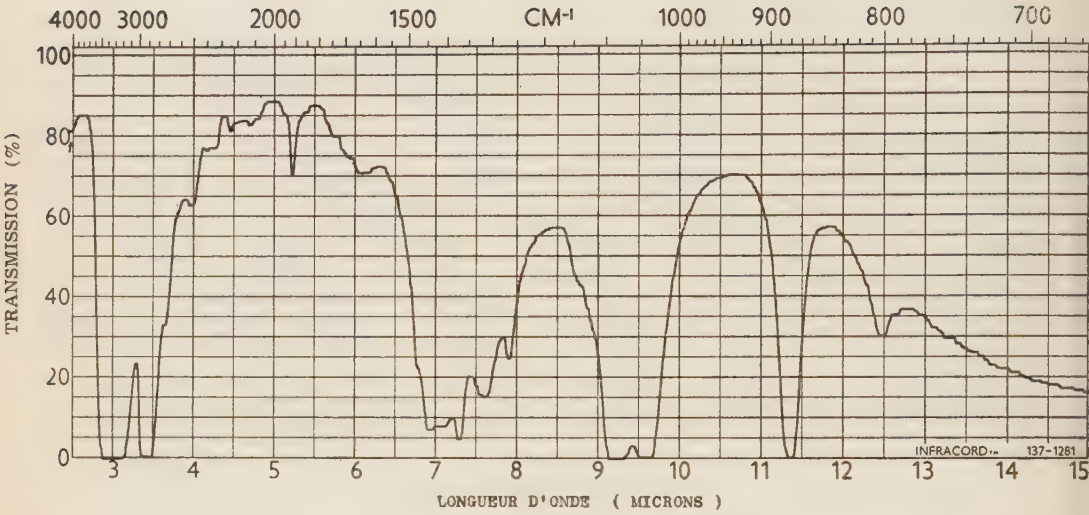
$Eb_{3,5}$: 54°C ; n_d^{20} : 1,5001 ; d_4^{20} : 1,348



Spectre IR n° 42

BROMO-2 HEXENE-1 YNE-5 $CH\equiv C-CH_2-CH_2-CBr=CH_2$

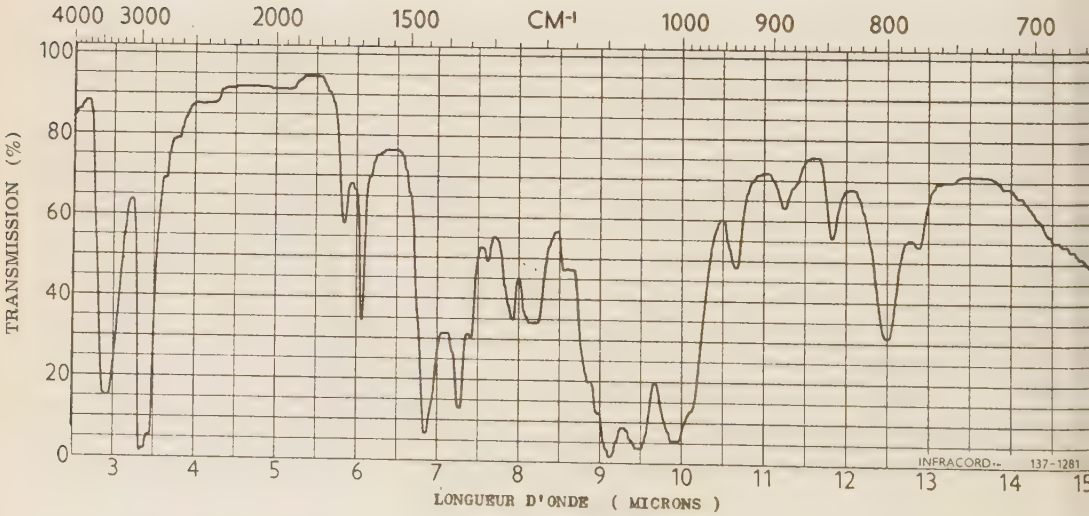
Eb_{14} : 39-40°C ; n_d^{20} : 1,4948 ; d_4^{20} : 1,320



Spectre IR n° 43

AMINO-2 DIMETHYL-2,3 BUTENE-3 OL-1 $CH_2OH-\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$

$Eb_{2,5}$: 40°C ; n_d^{20} : 1,4515 ; d_4^{20} : 0,900



Spectre IR n° 44

AMINO-1 BROMO-2 METHYL-3 PENTENE-2 $CH_2(NH_2)-CBr=C(CH_3)-C_2H_5$

Eb_2 : 39°C ; n_d^{20} : 1,4915 ; d_4^{20} : 1,260

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

DISPERSION ROTATOIRE : SON UTILISATION POUR LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES

VU ET APPROUVÉ,

Marseille, le .....

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

P. ROUARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER,

Aix, le 2 juillet 1962.

Le Recteur de l'Université,
Président du Conseil de l'Université :

J. BLACHE.

CENTRE RÉGIONAL
DE DOCUMENTATION PÉDAGOGIQUE
SERVICE DES IMPRESSIONS
23, RUE GASTON-SAPORTA - AIX-EN-PROVENCE